



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY  
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**VLIV SKELNÝCH VLÁKEN JAKO ADITIV  
ZÁPORNÉ ELEKTRODY NA VLASTNOSTI  
OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU**

INFLUENCE OF GLASS FIBERS AS NEGATIVE ELECTRODE ADDITIVES ON  
PROPERTIES OF THE LEAD ACCUMULATOR

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Tomáš Cvaniga**

AUTHOR

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Petr Bača, PhD.**

SUPERVISOR

**BRNO 2017**

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

**Student:** Tomáš Cvaniga

**ID:** 174196

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2016/17

**NÁZEV TÉMATU:**

## **Vliv skelných vláken jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru**

### **POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:**

Prostudujte literaturu, popište jednotlivé typy hybridních elektrických vozidel (HEV). Pojednejte o možnosti použití olověných akumulátorů v HEV. Nastudujte problematiku složení záporné aktivní hmoty a vlivu jednotlivých aditiv na funkční vlastnosti olověného akumulátoru. Sestavte články se zápornou elektrodou s experimentálním aditivem skelných vláken rozdílných rozměrů a podrobně je různým režimům provozu. Výsledky vyhodnoťte.

### **DOPORUČENÁ LITERATURA:**

Podle doporučení vedoucího práce.

**Termín zadání:** 6.2.2017

**Termín odevzdání:** 8.6.2017

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

**Konzultant:**

**doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.**  
*předseda oborové rady*

### **UPOZORNĚNÍ:**

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

## Abstrakt

Hlavnou témou bakalárskej práce je pozorovanie vplyvu sklených vlákien ako aditív zápornej elektródy na vlastnosti oloveného akumulátoru pre hybridné vozidlá. Cieľom práce je preskúmať ako zvýšiť životnosť akumulátora vplyvom skleného vlákna. V teoretickej časti je vysvetlená činnosť oboch typov olovených akumulátorov a to akumulátor so zaplaveným systémom a akumulátor s hermetizovaným systémom. V práci sú spracované aj iné druhy akumulátorov. Je venovaný priestor aj chemickým procesom, ktoré prebiehajú pri činnosti akumulátora. Akumulátory pracujú v režime PSoC a v práci sú vysvetlené aj možné problémy počas životnosti akumulátora, ktoré môžu viesť až k strate nabíjacej schopnosti. V tejto problematike sú známe pojmy PCL1, PCL2 a PCL3. V praktickej časti sú spracované grafy, ktoré zobrazujú činnosť akumulátora v DoD režime, PSoC režime a formačnom procese. V práci taktiež pozorujeme ako sa mení kapacita článku po režime PSoC I a po PSoC II.

**Kľúčové slová:** sklené vlákna, záporná elektróda, olovený akumulátor, zaplavený systém, hermetizovaný systém

## **Abstract**

Main topic of bachelor project is studying effects of glass fibers as additives on the properties of the negative electrode lead-acid battery for hybrid electric vehicles. Purpose of bachelor work is to examine how to increase battery life due to glass fibers. In theoretical part of work is explained the activity of both types of lead-acid batteries, battery with flooded system and battery with hermetic system. There are processed other types of batteries. There is devoted space to the chemical process that take place during the battery operation. Accumulators operate in PSoC and there are explained some possible problems during the life of battery, which can lead to lose the charging ability. In this issue there are known concepts as PLC1, PLC2 and PLC3. There are processed some graphs in practical part, that show activity in the battery DoD mode, PSoC mode and formation process. There is an aim to study how the capacity changes after PSoC I and PSoC II mode.

**Keywords:** glass fibers, negative electrode, lead-acid battery flooded system, hermetic system

**Bibliografická citace mé práce:**

CVANIGA, T. *Vliv skelných vláken jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2017. 47 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D..

## Prohlášení

„Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Vliv skelných vláken jako aditiv záporné elektrody na vlastnosti olověného akumulátoru“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího *bakalářské* práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 8. června 2017

.....  
podpis autora

## Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práci.

V Brně dne 8.června 2017

.....  
podpis autora

# Obsah

Obsah .....	5
1 Úvod .....	1
2 Typy elektrických vozidiel .....	2
2.1 Micro hybrid.....	2
2.2 Mild hybrid.....	2
2.3 Full hybrid.....	2
2.4 Plug-in hybrid.....	3
3 Ekológia spojená s elektromobilmi .....	4
4 Druhy akumulátorov .....	6
4.1 Ni-Cd akumulátory.....	6
4.2 Ni-MH akumulátory .....	6
4.3 Olovené akumulátory .....	6
4.4 Li-Ion akumulátory .....	7
4.5 Li-Ion akumulátory na báze grafénu .....	7
4.6 Palivové články .....	7
5 Olovený akumulátor .....	8
5.1 Rozdelenie akumulátorov.....	8
6 Činnosť oloveného akumulátora .....	10
7 Chemické procesy pri činnosti akumulátora .....	11
8 Vplyv sklených vlákien na vlastnosti oloveného akumulátora .....	12
9 Popis experimentu .....	15
10 Optimálne množstvo skleného vlákna ako aditíva v záporných elektródach .....	16
10.1 Štruktúra skleného vlákna typu C.....	16
10.2 Štruktúra skleného vlákna typu .....	17
11 Zloženie akumulátoru .....	19
11.1 Rebrá.....	19
11.2 Kladná a záporná elektróda (pracovné elektródy).....	19
11.3 Referenčné elektródy .....	19
12 Priebeh experimentu .....	21
12.1 Formácia, sklené vlákno typu C .....	21
12.2 Formácia, sklené vlákno typu B: .....	23
13 Vývoj kapacity v článku .....	26
14 Kondicionacie cykly .....	31
14.1 Sklené vlákno typu C: .....	31

14.2	Sklené vlákno typu B.....	34
15	Náboj Q a zbytkový prúd pri 2. a 5. cykle.....	36
16	PSoC – režim čiastočného nabitia .....	38
17	Záver .....	43
18	Zoznam literatúry.....	45
19	Definície a skratky .....	47



## Zoznam tabuliek

Tabuľka 10-1: namerané hodnoty rozmerov skleného vlákna typu C a B .....	16
Tabuľka 12-1: maximálne napätie pri ustálenej formácii v čase $t=43h$ (SV C) .....	22
Tabuľka 12-2: doba, za ktorú dosiahne elektróda napätie 2,45V (SV C).....	22
Tabuľka 12-3: maximálne napätie pri ustálenej formácii v čase $t=43h$ (SV B) .....	24
Tabuľka 12-4: doba, za ktorú dosiahne elektróda napätie 2,45V (SV B).....	24
Tabuľka 12-5: porovnanie hodnôt pre sklené vlákno typu B a C .....	25
Tabuľka 13-1: prepočítaných kapacít článku na hmotností aktívnej hmoty SV C.....	28
Tabuľka 13-2: prepočítaných kapacít článku na hmotností aktívnej hmoty SV B.....	30
Tabuľka 13-3: dosiahnuté hodnoty kapacít po PSoC I a PSoC II .....	30
Tabuľka 15-1: namerané hodnoty náboja a zbytkového prúdu pri 2. a 5. cykle (SV B) 36	
Tabuľka 15-2: namerané hodnoty náboja a zbytkového prúdu pri 2. a 5. cykle (SV C) 37	

## Zoznam grafov

Graf 12-1: závislosť napätia článku s rôznymi množstvami aditíva na dobe formácie skleného vlákna typu C .....	21
Graf 12-2: závislosť času formácie na množstve prímiesí .....	22
Graf 12-3: závislosť dosiahnutého napätia na množstve prímiesí pri formácii .....	22
Graf 12-4: závislosť napätia článku s rôznymi množstvami aditíva na dobe formácie skleného vlákna typu B .....	23
Graf 12-5: závislosť času formácie na množstve prímiesí .....	24
Graf 12-6: závislosť dosiahnutého napätia na množstve prímiesí pri formácii .....	24
Graf 13-1: závislosť kapacity na počet cyklov akumulátoru s elektrolytom, bez elektrolytu a pri viacerých PSoC režimoch (sklené vlákno typu C) .....	26
Graf 13-2: závislosť prepočítanej kapacity na gram aktívnej hmoty na počte cyklov článku s elektrolytom, bez elektrolytu a po PSoC I a II (sklené vlákno typu C) .....	27
Graf 13-3: závislosť kapacity na počet cyklov akumulátoru s elektrolytom, bez elektrolytu a po PSoC I a II (sklené vlákno typu B) .....	28
Graf 13-4: závislosť prepočítanej kapacity na gram aktívnej hmoty na počte cyklov článku s elektrolytom, bez elektrolytu a po PSoC I a II (sklené vlákno typu B) .....	29
Graf 14-1: závislosti napätia a prúdu na čase [DoD SV_C_selektrolytom] .....	31
Graf 14-2: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [DoD SV_C_selektrolytom] .....	32
Graf 14-3: závislosti napätia a prúdu na čase [DoD SV_C_bezelektrolytu] .....	33
Graf 14-4: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [DoD SV_C_bezelektrolytu] .....	33
Graf 14-5: závislosti napätia a prúdu na čase [DoD SV_B_selektrolytom] .....	34
Graf 14-6: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [SV_B_selektrolytom] .....	34
Graf 14-7: závislosti napätia a prúdu na čase [SV_B_bezelektrolytu] .....	35
Graf 14-8: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [SV_B_bezelektrolytu] .....	35
Graf 16-1: závislosť napätia na počtu cyklov pri nabíjaní ( PSoC_SV_C ) .....	38
Graf 16-2: závislosť napätia na počtu cyklov pri vybíjaní ( PSoC_SV_C ) .....	39
Graf 16-3: závislosti záporného potenciálu na počte cyklov pri nabíjaní ( SV_C_PSoC ) .....	39
Graf 16-4: závislosti záporného potenciálu na počte cyklov pri vybíjaní ( SV_C_PSoC ) .....	40
Graf 16-5: závislosť napätia na počtu cyklov pri nabíjaní ( PSoC_SV_B ) .....	41
Graf 16-6: závislosť napätia na počtu cyklov pri vybíjaní ( PSoC_SV_B ) .....	41
Graf 16-7: závislosti záporného potenciálu na počte cyklov pri nabíjaní ( SV_B_PSoC ) .....	42
Graf 16-8: závislosti kladného a záporného potenciálu na počte cyklov pri vybíjaní [SV_B_PSoC] .....	42

## Zoznam obrázkov

Obrázok 3-1: spôsob produkcie elektrickej energie v štátoch Európskej únie .....	4
Obrázok 3-2: celosvetový vývoj predaja elektromobilov od r. 2010 do r. 2015 .....	4
Obrázok 5-1: akumulátor so zaplaveným systémom (vľavo) a hermetizovaným systémom (vpravo) .....	9
Obrázok 6-1: činnosť oloveného akumulátoru pri nabíjaní a vybíjaní .....	10
Obrázok 7-1: nabíjanie (vľavo) a vybíjanie (vpravo) oloveného akumulátoru .....	11
Obrázok 8-1: fotka sklených vlákien urobená pod rastrovacím mikroskopom .....	12
Obrázok 8-2: graf závislosti napätia na počet cyklov pri nabíjaní .....	13
Obrázok 8-3: graf závislosti napätia na počet cyklov pri vybíjaní .....	13
Obrázok 9-1: olovená mriežka.....	15
Obrázok 9-2: kladná elektroda s napastovanou aktívnou hmotou .....	15
Obrázok 10-1: zrná skleného vlákna typu C.....	16
Obrázok 10-2: zloženie skleného.....	16
Obrázok 10-3: graf látky a ich množstvo v sklenom vlákne typu C.....	17
Obrázok 10-4: zrná skleného vlákna typu B.....	17
Obrázok 10-5: zloženie skleného vlákna typu B .....	17
Obrázok 10-6: graf látky a ich množstvo v sklenom vlákne typu B.....	18

# 1 Úvod

Zníženia spotreby automobilov a emisií CO<sub>2</sub> je v dnešnej dobe dôležitá téma. Autá so spaľovacími motormi sa podieľajú na významnej časti vypúšťania CO<sub>2</sub> do ovzdušia a preto sa vyvíjajú autá s kombinovaným alebo čisto elektrickým pohonom. Sú známe pod pojmom hybridy a poznáme hneď niekoľko druhov hybridov. Medzi ne patrí napríklad mild hybrid. Jeho spaľovací motor pracuje už s elektromotorom. Ten sa ale využíva len v malej miere a na pohon slúži hlavne spaľovací motor. K hybridom patria ďalšie typy hybridov ako napríklad full-hybrid a plug-in hybrid. Full-hybrid pracuje v kombinácii elektromotoru a spaľovacieho motoru. Ten je zostrojený v paralelnom alebo sériovom usporiadaní. Plug-in hybrid sme schopný dobíjať pomocou externej nabíjačky. Táto hybridná technológia v automobilovom priemysle je ale ešte na začiatku a výrobcovia sa snažia svoje akumulátory vyvíjať s čo najväčšou efektivitou. Snažia sa zvýšiť dojazd a životnosť batérií. Najväčší výrobca elektromobilov je Toyota, ktorá ponúka automobily s nikel-metalhydridovými batériami, ale aj s litium-iontovými batériami. K starším batériám patria olovené batérie. Tie majú nižšiu hustotu energie ako predošlé spomínané batérie, ale na druhú stranu sú schopné pracovať počas niekoľko stoviek cyklov a sú oveľa lacnejšie. V hybridných vozidlách sa používajú batérie s VRLA systémom. Ten na rozdiel od akumulátoru so zaplaveným elektrolytom obsahuje elektrolyt s gélovou štruktúrou a má tú výhodu, že dokáže pracovať v rôznych polohách. Veľmi dôležitým parametrom je životnosť batérií a to koľko cyklov nabití a vybití je schopný akumulátor vykonať počas jeho fungovania. Aby sme docielili vyššieho počtu cyklov, musíme dotovať aktívnu hmotu aditívami. Vlastnosti týchto aditív sa pozorujú a testujú v rôznych experimentoch, v ktorých sa výrobcovia zameriavajú na správne percentuálne množstvo aditív, aby sa dosiahlo zvýšenie počtu cyklov nabití/vybití a taktiež zvýšenie dojazdu hybridných vozidiel. Táto problematika je celkom nová, automobilky pracujú na vývoji a snažia sa akumulátory vylepšiť, či najviac. V druhej časti práci je venovaný priestor hlavne spomínaným experimentom. Je zameraná na formáciu, režim čiastočného nabitia ( PSoC ) a kondicionácie cyklovanie. Porovnávame 2 typy skleného vlákna ( B a C ), z ktorých sa snažíme vybrať sklené vlákna s lepšími vlastnosťami. A pomocou ktorého dosiahneme vyššej životnosti oloveného akumulátoru.

## **2 Typy elektrických vozidiel**

### **2.1 Micro hybrid**

Ako Micro hybrid je označovaný automobil, ktorý pracuje so systémom Start & Stop . Micro hybrid zaraďujeme zo všetkých druhov hybridov k tým najjednoduchším. Má klasickú koncepciu pohonu, čiže spaľovací motor. Start & Stop systém pracuje tak, že pri zastavení vozidla na križovatke alebo v kolóne vypne motor, aby šetril spotrebu pohonných hmôt a taktiež sa týmto spôsobom znižuje množstvo CO<sub>2</sub> emisií vypúšťaných do ovzdušia. Na znižovanie emisií tlačí Európska únia a preto má v dnešnej dobe už skoro každé auto Start & Stop systém. Je dôležité ale povedať, že tento systém značne zaťažuje motor. Preto je dôležitý silnejší štartér, odolnejší akumulátor s väčšou kapacitou, dobre fungujúci alternátor a elektroniku, ktorá riadi celý systém. V niektorých autách táto elektronika nefunguje správne, a preto vozidlo pri rozjazde je oveľa pomalšie ako automobil bez Start & Stop systému. Systém vypína motor pri teplotách 40 až 100°C, aby nedošlo k poškodeniu motoru a aby sme predišli vypínaniu motora pri studených štartoch v zime alebo po rýchlejšej jazde po diaľnici. Tento systém sa najviac oplatí v mestskej premávke, kedy automobil zastavuje veľmi často. [1]

### **2.2 Mild hybrid**

Mild hybridy nie sú veľmi známe. Jedná sa ale o hybrid, u ktorého sa o pohon stará spaľovací motor, ktorý ale spolupracuje s elektromotorom. Ten výrazne zvyšuje točivý moment motoru a pomáha pri rozjazde a zrýchľovaní. Pri brzdení je schopný rekuperovať energiu, ktorú ukladá do batérií. Napríklad spoločnosť Kia použila vo svojom modeli Kia Optima 48V olovené batérie o kapacite 0,96 kWh. Ako výrobca informuje, že tieto batérie sú lacnejšie, nepotrebujú aktívne chladenie a sú ekologickejšie. Výhoda takejto koncepcie vozidla je nižšia spotreba a vyšší výkon motoru ako pri štandardnom motore. [2]

### **2.3 Full hybrid**

Asi najviac technicky prepracované full hybridy má Toyota . Hlavné časti full hybridu sú elektromotor, ktorý pracuje spolu so spaľovacím motorom. Na rozdiel od Mild hybridu ale na pohon slúži elektromotor a pri sériovom usporiadaní spaľovací motor pracuje ako generátor, ktorý poháňa elektromotoru. Pri paralelnom usporiadaní pohonnej jednotky spaľovací motor pomáha elektromotoru pri práci. Potom tu máme akumulátor, do ktorého je schopný elektromobil uložiť alebo inak rekuperovať energiu pri brzdení a spomaľovaní. Od toyoty je použitý nikel-metalhydridivý akumulátor, ktorý má na rozdiel

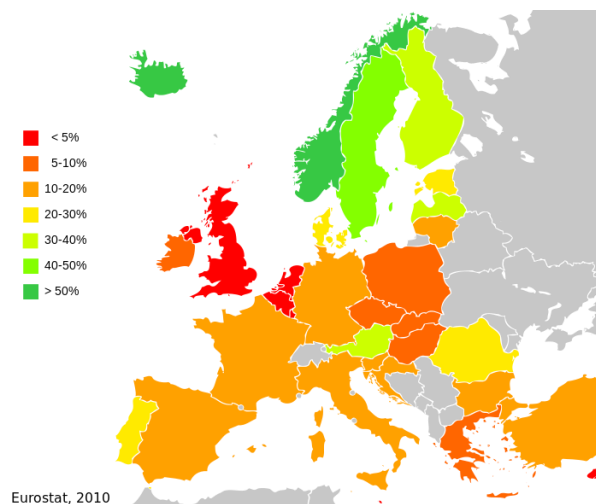
od lítiovo-iontových akumulátorov vyššiu spoľahlivosť. Nikel-metalhydridový akumulátor má vlastný chladiaci systém a ten zaručuje vyššiu životnosť pri používaní. Nabíjanie sa nikdy nekoná do maxima, ale akumulátor pracuje od 20-80%. Potom sa nachádza v motore planétova prevodovka, ktorá rozdeľuje pohon medzi spaľovací motor a elektromotor a nahrádza prevodovku. A taktiež je k dispozícii prevodník, ktorý reguluje tok elektrického prúdu do akumulátora a snaží sa zvýšiť výkon elektromotora. [3] [4] [5]

## **2.4 Plug-in hybrid**

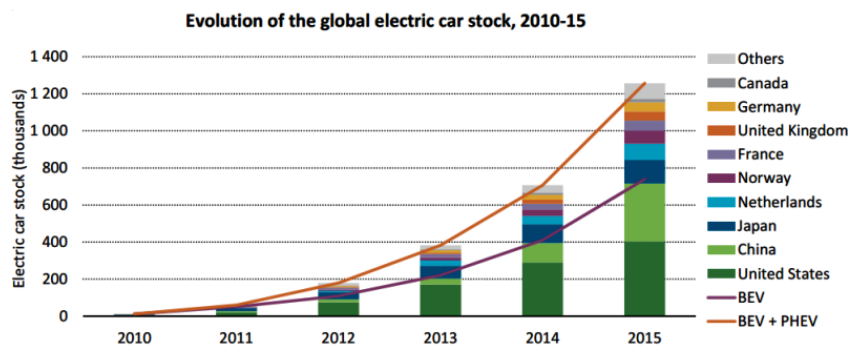
Autá označované ako plug-in hybridy sú plnohodnotné elektromobily, ktoré je možné dobíjať doma z externej nabíjačky ale aj na elektronabíjačkach, ktoré sú verejne prístupné. V tejto technológii sú najviac vpredu opäť v Toyote. Najznámejší je model Toyota Prius Plug-in hybrid, ale aj taký VW golf GTE, Audi A3 E-tron alebo BMW i3. Na rozdiel od Full-hybridu sa tu nachádza oveľa väčšia 15Ah litium-iontová batéria (5,4 kWh) s napätím 345,6V, ktorá je uložená pod podlahou. Auto ale tiež využíva rekuperáciu energie pri brzdení a výrobcovia konštruujú solárne panely na strechu auta, aby predĺžili dojazd auta. Dojazd plug-in hybridov je najväčší problém, a preto sa konštruktéri snažia takýmito spôsobmi dojazd predĺžiť. Ďalší problém vidím v infraštruktúre dobíjacích staníc. Zatiaľ nie je dostatočný počet elektronabíjačiek. To sa ale bude v blízkej budúcnosti meniť, keďže elektromobily sa budú neskôr predávať určite viac. [6] [7][23]

### 3 Ekológia spojená s elektromobilmi

Vieme, že hybridy alebo elektromobily vypúšťajú menej CO<sub>2</sub> emisií v porovnaní s autami so vznetovými alebo zážihovými motormi. To ale neznamená, že pri výrobe elektrickej energie nevznikajú emisie. Preto je dôležité, akým spôsobom sa energia vyrába. Na mape s legendou je zobrazené v ktorej krajine a ako ekologicky sa vyrába elektrická energia. Napríklad v Španielsku sa okrem iných spôsobov vyrába energia pomocou slnečných kolektorov. Španielsko sa nachádza v južnej časti Európy, kde je veľa slnka. Slnečné kolektory v tejto krajine majú preto veľké využitie. V takom prípade môžeme povedať, že elektromobily jazdiace v Španielsku sú ekologické. Ale ak si zoberieme napríklad Poľsko, kde sa elektrická energia vyrába väčšinou v tepelných elektrárňach a samozrejme sa v nich spaľuje čierne a hnedé uhlie, tak o nejakej ekologickosti elektromobiloch nemôžeme hovoriť. Ako ďalší príklad by bolo dobré spomenúť Nórsku, ktoré vyrába 90% svojej elektrickej energie z obnoviteľných zdrojov a to pomocou vodných elektrární. V nórsku sa nachádza veľké množstvo riek, jazier a vodopádov. Vodné elektrárne vyrobili od roku 2008 asi 122,7 TWh. Takýto typ výroby energie vytvára nulové emisie a vyrobená energia je lacná. Preto je dôležité, aby štáty v EU prechádzali na alternatívny spôsob výroby elektrickej energie. [8]



Obrázok 3-1: spôsob produkcie elektrickej energie v štátoch Európskej únie [9]



Obrázok 3-2: celosvetový vývoj predaja elektromobilov od r. 2010 do r. 2015 [10]

Kvôli tejto problematike existuje veľa odporcov elektromobilov. Európska únia a USA ale elektrické a hybridné vozidlá veľmi podporuje a v posledných rokoch ich predaj stúpa. To dokazujú štatistiky predajov. V grafe sú spracované predaje elektrických áut a ich podiel v jednotlivých krajinách. Z toho grafu je naozaj zrejmé, že predaj elektromobilov má stúpajúcu tendenciu.



## 4 Druhy akumulátorov

### 4.1 Ni-Cd akumulátory

Ni-Cd akumulátory sú veľmi spoľahlivé. Hustota energie je u týchto akumulátorov vyššia ako pri olovených akumulátorov a to  $100\text{Wh/dm}^3$ , čo je asi najmenej spomedzi ostatných akumulátorov, ale aj Ni-Cd radíme k akumulátorom s vysokou hustotu energie. Má dobrú odolnosť proti zvýšeným teplotám a malé samovybíjanie. Životnosť akumulátorov dosahuje viac než 500 cyklov. Medzi najväčšie nevýhody týchto akumulátorov patrí to, že nie sú najlacnejšie a taktiež nie sú ekologické. Kadmium, ktorý akumulátor obsahuje, je karcinogenný. To prináša ďalšie problémy pri recyklácii týchto materiálov.

### 4.2 Ni-MH akumulátory

Tieto akumulátory sa používajú v nových modeloch od Toyoty. Merná kapacita NiMH článku je  $300\text{Wh/dm}^3$ . Tieto batérie sú dobrým kompromisom medzi výkonom, energetickou spotrebou a cenou. Životnosť akumulátorov dosahuje okolo 500 cyklov, ak sú akumulátory prevádzkované vo vhodných podmienkach. Poveternostné podmienky ako je napríklad vysoká alebo príliš nízka teplota vplývajú negatívne na akumulátor. Ideálna nabíjacia teplota by mala byť v rozmedzí  $10\text{--}30^\circ\text{C}$ . Tieto akumulátory pracujú pri napätí 1,2V. Toto napätie pri vybíjaní neklesá, ale na druhej strane môže byť pre funkciu niektorých elektronických zariadení málo. Medzi nevýhody patrí to, že jediné nálezisko týchto kovov sa nachádza v Číne.[22]

### 4.3 Olovené akumulátory

Tieto akumulátory patria už k staršej technológii. Medzi ich najväčšie výhody patrí cena, ktorá sa pohybuje na úrovni 100 – 200 eur/kWh. Napätie na článok sa pohybuje na hodnote 2V, čo je viac ako pri Ni-MH akumulátorov. To umožňuje batérii pracovať v širokých škálach napätia. A taktiež majú aj vyššiu životnosť a to viac ako 700 cyklov. Na druhej strane majú vyššiu hmotnosť a hustotu energie majú len  $80\text{Wh/dm}^3$ , čo je hlavný dôvod prečo nie sú v tak veľkej miere využívané v hybridných vozidlách. Na druhej strane sú ale veľmi často využívané a to napríklad ako štartovacie batérie v autách. V HEV pracujú olovené akumulátory v tzv. čiastočnom stave nabitia alebo inak v PSoC režime. Pri tomto režime sú akumulátory podrobené hlbokým vybitiam a väčšinou pracujú na úrovni 50%. [11][21]

## 4.4 Li-Ion akumulátory

Li-Ion akumulátory majú asi najväčšie výhody spomedzi ostatných akumulátorov. Majú najväčšiu hustotu energie a to 1000 Wh/dm<sup>3</sup>. V automobile zaberajú najmenej miesta, sú ľahšie, majú malé samovybíjanie a pracujú pri napätiach 3,6V. Medzi najväčšie negatíva patrí cena, ktorá je dosť vysoká. Automobilky taktiež ešte nechcú veľmi používať túto technológiu, keďže nie je ešte technicky zvládnuta a stále sa vyvíja. Tieto Li-Ion batérie používa napríklad Nissan Leaf. Jeho batérie majú kapacitu 30 kWh a sú integrované do podvozku vozu pod podlahu karosérie. Dnes sa už plánuje predaj týchto modelov s batériou, ktorá bude mať kapacitu 60 kWh. [12]

## 4.5 Li-Ion akumulátory na báze grafénu

Automobilka Tesla začala pracovať na Li-Ion batériách na bázi grafénu, s ktorými je možné predĺžiť dojazd až na 800 km na jedno nabíjanie. Ak sa grafén pridá do anód batérií, môžeme dosiahnuť štvornásobné zvýšenie energetickej hustoty. Vďaka vlastnostiam grafénu sa znižuje vnútorný odpor, čo má za následok rýchlejšie nabíjanie Li-Ion batérií. Medzi najväčšie nevýhody patrí obtiažnosť spracovania grafénu. [13]

## 4.6 Palivové články

Palivové články patria asi k zatiaľ najmenej používanej technológii v automobilovom priemysle. Niektoré autá s takýmto typom pohonu už boli vyvinuté a medzi najznámejšie patrí Honda FCV, ktorá má kyslíkovo-vodíkové články skombináciou Li-iontovým akumulátorom. U nej nedávno konštruktéri zvýšili dojazd na až 700 km a to tak, že zvýšili hustotu energie na 3,1 kW/l. Výkon auta sa vyšplhal na 100kW. Medzi najväčšie nevýhody patrí asi cena. Je potrebné vynaložiť celkom značné náklady na kúpu takéhoto auta a taktiež je táto technológia nebezpečná a vývoj nedospel na takú úroveň, aby sa tieto autá mohli verejne predávať. Preto veľa automobiliek prestalo s vývojom palivových článkov. [14][15]

## 5 Olovený akumulátor

Olovené akumulátory patria asi k tým najstarším, poznáme ich už viac ako 120 rokov. Na začiatku mali výrobcovia veľké problémy so správnou funkciou elektród. Inak označovaná ako problematika PCL. V Prvých dvoch PCL1 a PCL2 vznikli problémy na kladných elektródach. Pri PCL1 nastal problém, keď sa prešlo z batérii so zaplaveným systémom na batérie s hermetizovaným

(uzavretým) systémom. Vtedy došlo k prudkému poklesu kapacity batérie. Po meraniach sa zistilo, že pri vybíjaní batérie dochádza k pnutí aktívnej hmoty, ktorá neskôr začala praskať a lámať sa. To malo za následok zvýšenie odporu medzi aktívnou hmotou a rebrom kladnej elektródy a spomínanému poklesu kapacity. Výrobcovia neskôr vylepšili technológiu výroby, pri ktorej používali v rebrách iné zliatiny kovu.

PCL2 efekt súvisel s odporovými zmenami kladnej aktívnej hmoty, kedy dochádzalo k rozrušovaniu aktívnej hmoty. Dialo sa to, že aktívna hmota sa vysušovala a následne odpadávala z elektródy. Problém sa vyriešil tak, že sa pri výrobe optimalizoval tlak pastovania aktívnej hmoty. Potom bol akumulátor schopný zvládnuť 800 – 900 cyklov.

Posledný bol PCL3, kedy nastal problém na zápornej elektróde. Ten súvisel s režimom PSoC,

v ktorom pracujú akumulátory v HEV. Pri vybíjaní, kedy sa batéria vybíjala až na 20% sa hubovité olovo, ktoré reagovalo s  $H_2SO_4$  menilo na  $PbSO_4$  (síran olovnatý). Povrch elektródy sa pokrýval hrubou vrstvou síranu olovnateho, ktorý bráni prísunu elektrolytu k elektróde. To má za následok vzniku javu, ktorý je známy ako sulfatácia. Pri dlhodobom ponechaní batérie vo vybitom stave je veľmi pravdepodobné, že batériu už nebude možné vrátiť do nabitého stavu, pretože sa vytvorí príliš hrubá odporová vrstva. [16]

### 5.1 Rozdelenie akumulátorov

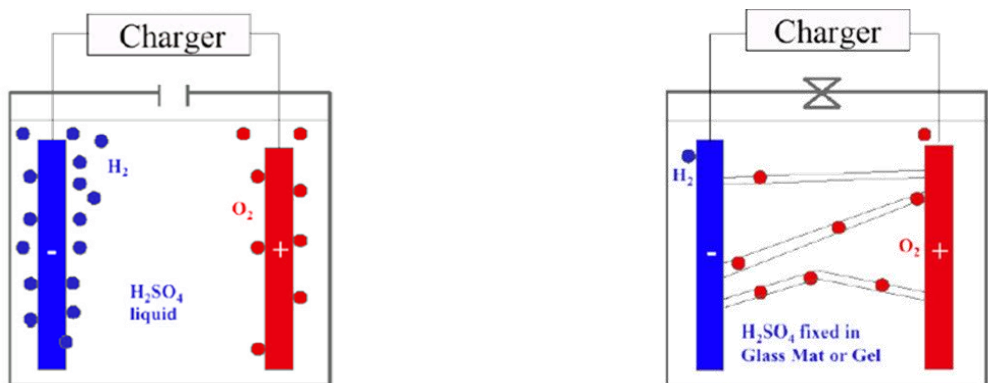
#### 1. Akumulátor so zaplaveným systémom

Tento akumulátor sa skladá zo zápornej a kladnej elektródy. Elektródy sú ponorené v kvapalnom elektrolyte, ktorý tvorí kyselina sírová  $H_2SO_4$ . Batérie sú najjednoduchšie, tým pádom majú najnižšie výrobné náklady pri výrobe. Na druhej strane medzi najvyššie nevýhody patrí to, že ho nemôžeme používať v každej polohe.

#### 2. Akumulátor typu VRLA (s hermetizovaným systémom)

Má podobnú štruktúru s tým rozdielom, že elektrolyt už nie je voľne pohyblivý, ale je znehybnený – nasiaknutý do separátorov zo sklenených vlákien, alebo je tvorený gélom. Druhým veľkým rozdielom je to, že vďaka vnútornému kyslíkovému cyklu po celú dĺžku života akumulátoru neunikajú pri prebíjaní plyny mimo akumulátor, nie je potreba dolievať destilovanú vodu a tak je možné hovoriť o hermetizovanom bezúdržbovom

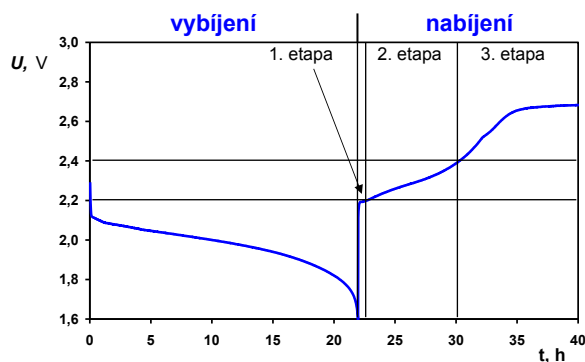
systéme. To nám prináša jednu veľkú výhodu oproti predošlom systéme a to, že akumulátor môže pracovať v rôznej polohe bez toho aby došlo k nejakej poruche. V elektrickom vozidle je veľmi dôležité, aby fungoval správne bez potreby opravy. Skladá sa aj z bezpečnostného ventila, ktorý pri vnútornej chybe konštrukcie umožní pri vysokom tlaku v akumulátore tento tlak uvoľniť.



Obrázok 5-1: akumulátor so zaplaveným systémom (vľavo) a hermetizovaným systémom (vpravo) [17]

## 6 Činnosť oloveného akumulátora

Akumulátor pracuje v troch etapách. Pri procese vybíjania má batéria na začiatku približné napätie 2,15V. Proces nabíjania a vybíjania je zobrazený v grafe na obr. 6-1. V tomto momente nastáva okamžitý pokles napätia. Pri spomínanom napätí 2,15V začínajú vznikať reakcie, pri ktorých vzniká síran olovnatý ( $\text{PbSO}_4$ ). Na začiatku vybíjacieho procesu máme aj stále zápornú elektródu pokrytú hrubou vrstvou hubovitého olova a kladnú elektródu máme pokrytú vrstvou  $\text{PbO}_2$ . Vybitú formu aktívnych hmôt -  $\text{PbSO}_4$  máme málo. Do 15. Hodiny sa postupne premieňa hubovité olovo na zápornej elektróde a  $\text{PbO}_2$  na kladnej elektróde na  $\text{PbSO}_4$ . Hodnota napätia nám klesá na 1,85V. Ďalej až k 22. hodine sa nám vytvorí kritické množstvo  $\text{PbSO}_4$  na elektródach a hodnota napätia prudko klesne na 1,6V. V tomto bode sa vytvorí maximálne množstvo síranu olovnateho, ktoré vytvára súvislú izolačnú vrstvu a zabraňuje prístupu reaktantov do vnútorných štruktúr elektród. Nabíjanie pozostáva z troch etáp. V prvej etape nám prudko stúpne napätie z 1,6V na 2,2V a dochádza k rozrušeniu súvislej vrstvičky síranu na povrchu elektród. Teraz nám pri chemických reakciách vzniká naopak hubovité olovo na zápornej elektróde,  $\text{PbO}_2$  na kladnej a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . V druhej etape nám pomaly stúpa napätie z 2,2V na 2,4V. V 3. etape nám napätie narastie prudšie z 2,4V na 2,6V. Tu nastáva problém, pretože už pri napätí 2,45V sa nám uplatňuje elektrolýza vody. Nastáva jav, ktorý sa označuje ako tzv. plynovanie. Voda sa nám začína elektrolýzou rozkladať na vodík a kyslík a unikať von zo systému. Výrobcovia tento problém vyriešili tak, že napätie obmedzili do 2,45V prúdovým obmedzením. Toto riešenie má ale malú nevýhodu, pretože batériu nabijeme pomalšie. Na druhej strane zvýšime životnosť batérie. [18]



Obrázok 6-1: činnosť oloveného akumulátora pri nabíjaní a vybíjaní[19]

## 7 Chemické procesy pri činnosti akumulátora

Každý akumulátor tvorí kladná a záporná elektróda. Obe sú ponorené v elektrolyte, ktorý tvorí kyselina sírová (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ). Kladná a záporná elektróda tvoria článok. Medzi nimi sa nachádza separátor. Ten plní funkciu mechanického oddelenia kladnej a zápornej elektródy. Separátor zabraňuje vzniku skratom. Na druhej strane nebráni prechodu iontových častíc v elektrolyte. Na elektródach je napastovaná aktívna hmota. Aktívna hmota na kladnej elektróde má červenkasté sfarbenie. A na zápornej elektróde je aktívna hmota čiernej farby. Medzi elektródami pri vybijaní prebiehajú chemické procesy. [18] Pri nabíjaní reaguje na kladnej elektróde síran olovnatý s vodou za vzniku oxidu olovičitého, kyseliny sírovej a kationu vodíka. Na zápornej elektróde reguluje síran olovnatý s kationom vodíka za vzniku olova a kyseliny sírovej. Na základe chemických rovníc vieme dospieť k záveru, že sa nám vytvára viac kyseliny sírovej a tým pádom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hustne. [18]

Na kladnej elektróde pri nabíjaní:

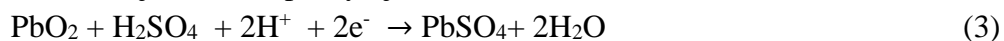


Na zápornej elektróde pri nabíjaní:



Pri vybijaní na kladnej elektróde oxid olovičitý reaguje s kyselinou sírovou a kationom vodíka za vzniku síranu olovnatého a vody. Na kladnej elektróde dochádza k redukcii olova. Na zápornej elektróde olovo reaguje s kyselinou sírovou za vzniku síranu olovnatého a kationu vodíka. A na zápornej elektróde dochádza k oxidácii olova.[18]

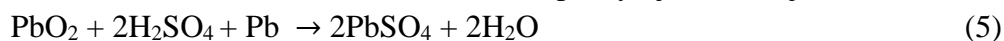
Na kladnej elektróde pri vybijaní:



Na zápornej elektróde pri vybijaní:



Celková rovnica v olovenom akumulátore pri vybijaní a nabíjaní:

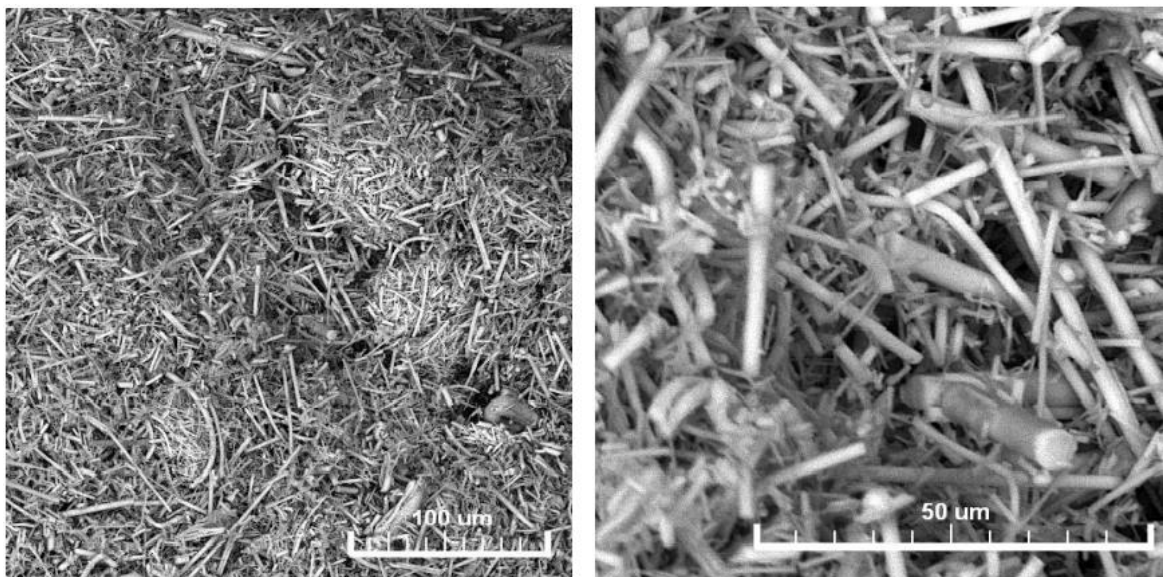


Obrázok 7-1: nabíjanie (vľavo) a vybijanie (vpravo) oloveného akumulátora [18]

## 8 Vplyv sklených vlákien na vlastnosti oloveného akumulátora

Hlavným dôvodom zlepšovania parametrov akumulátorov je, aby sme zvýšili ich životnosť a množstvo energie, ktorú sme schopný do nich uložiť. Vďaka vývoju akumulátorov budeme schopný v budúcnosti zvýšiť dojazd hybridných vozidiel a tým aj zvýšiť predaje automobilov na hybridný pohon. Veľmi dôležitý je aj vhodný výber materiálov, aby náklady boli, čo najnižšie ale na druhej strane treba apelovať na kvalitu výroby. Zvýšenie životnosti akumulátorov dosiahneme vďaka pridaným aditívam do aktívnej hmoty. K používaným aditívam by som zaradil uhlík,  $\text{TiO}_2$  a sklené vlákna. [20]

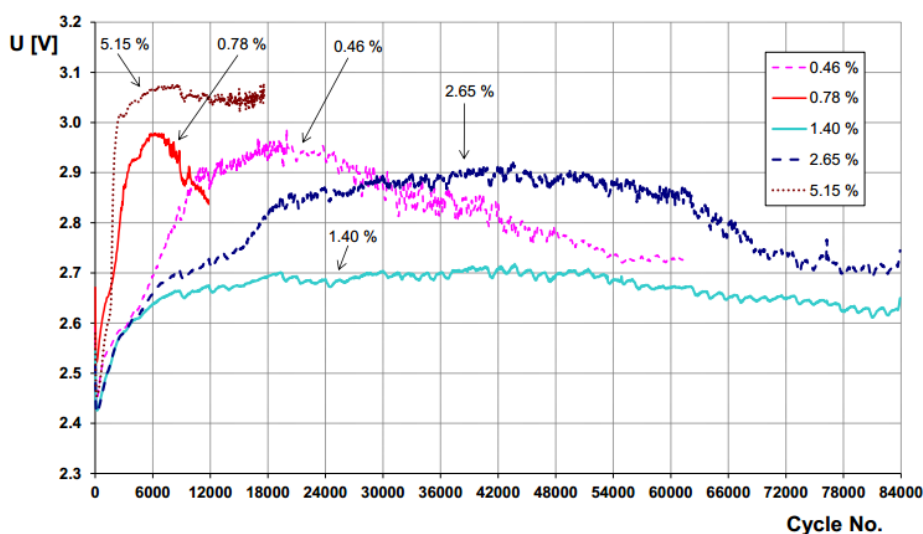
Dopovaním zápornej elektródy oloveného akumulátora pomocou mikroskopických sklených vlákien sa zistilo, že majú podobné vlastnosti ako pri dotovaní pomocou spomínaného uhlíku, oxidu titaničitého a grafitu. Dotovanie zápornej elektródy má ale aj iné výhody a to, že bránime vzniku sulfatácii na elektróde a tým zabránime zničeniu akumulátora. Pri sulfatácii nám kryštály síranu olovnatého na povrchu elektródy rekryštalizujú do veľkých rozmerov a pokrývajú povrch elektródy a pokrývajú povrch elektródy nepriepustnou barierou, tým sa bráni správnej funkcii akumulátora. Nakoniec sa dostaneme do bodu, kedy akumulátor nebude schopný nabíjania a vybíjania. Tento jav je známy ako PCL3. Najväčší význam pridávania aditív do zápornej aktívnej hmoty je také, že minimalizujeme rýchlosť sulfatácie alebo inak povedané zvýšime počet cyklov nabíjania/vybíjania batérie. Optimálne množstvo aditív v aktívnej hmote je v rozmedzí 2 až 3%. Pri takomto množstve aditív sklených vlákien je možné predĺžiť životnosť batérií až na 84000 cyklov. [20]



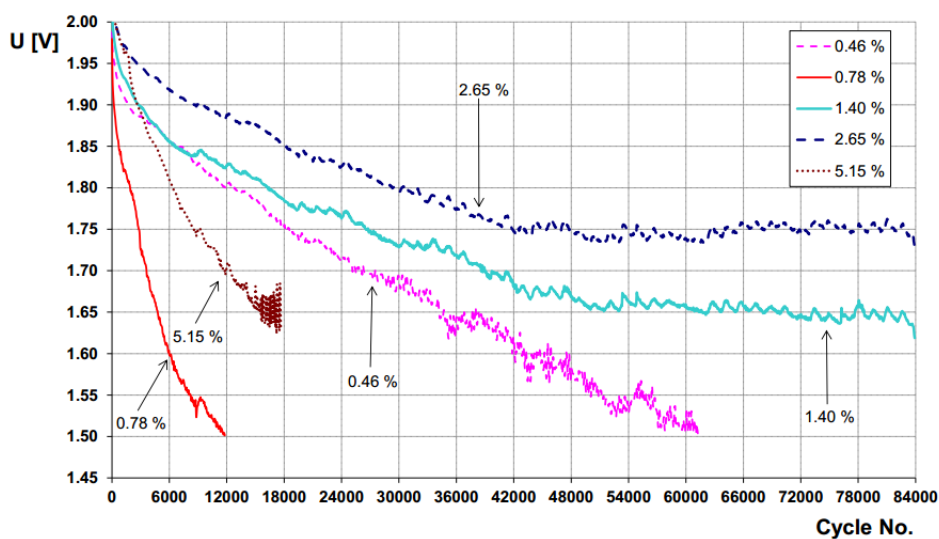
*Obrázok 8-1: fotka sklených vlákien urobená pod rastrovacím mikroskopom[20]*

Krátke vysokonapäťové nabíjacie a vybíjacie pulzy sú aplikované vo VRLA olovenom akumulátore, ktorý pracuje PSoC režime, ktorý inak nazývame čiastočný stav nabitia. Tento režim sa používa v HEV (Hybrid Electric Vehicles). Skúmanie vplyvu aditív na aktívnu hmotu ako je uhlík, uhlíkové trubice, grafit, oxid titaničitý, oxidy hliníka a sklené vlákna je celkom nová téma. My sa ale budeme venovať hlavne skleným vláknam. Takže tieto sklené vlákna sa pridávajú ako experimentálne aditívum do zápornej aktívnej hmoty hermeticky uzavretej VRLA batérie.[20]

Čiastočky sklených vlákien sú 10 – 35  $\mu\text{m}$  dlhé a 2  $\mu\text{m}$  hrubé a v experimentoch sa používajú v 0.46, 0.78, 1.4, 2.65 a 5.15% množstvách. Ak sa na tento materiál pozrieme voľným okom, tak vyzerá ako biely prach. Tieto čiastočky sklených vlákien sú zobrazené na fotkách pod elektrónovým mikroskopom. [14]



Obrázok 8-2: graf závislosti napätia na počet cyklov pri nabíjaní [20]



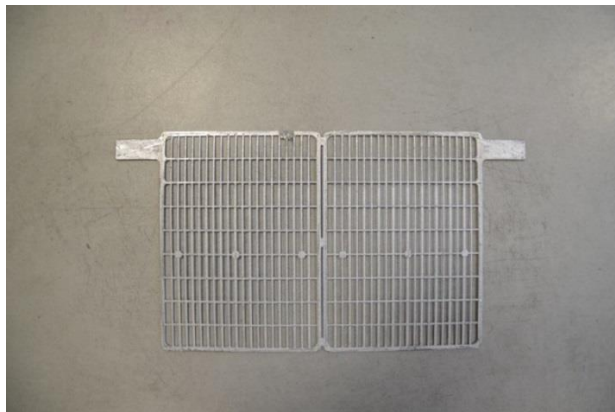
Obrázok 8-3: graf závislosti napätia na počet cyklov pri vybíjaní [20]



V grafoch 8-2 a 8-3 je spracovaný experiment, pri ktorom sme pozorovali priebeh oloveného akumulátoru počas nabíjania a vybíjania v PSoC režime, ktorý je dotovaný 5.15%, 0.78%, 0.46%, 2.65%, 1.40% skleného vlákna. Z grafu počas nabíjania je viditeľné, že elektróda, ktorá je dotovaná 5.15% a 0.78% vystúpa v priebehu 2000 cyklov do 3V a potom po 12000 a 18000 cykloch prestane fungovať. Najviac cyklov vydržia elektródy s dotovaním 1.4% a 2.65% sklených vlákien. Tieto elektródy fungujú až 84000 cyklov. Najlepšie parametre má elektróda s 1.4% sklených vlákien, pretože po nabití do približne 2.7V si drží toto napätie počas celej doby fungovania. Pri vybíjaní je ich charakteristika veľmi podobná. Pri elektródach s dotovaním 5.15% a 0.78% veľmi prudko klesá hodnota napätia, kdežto pri elektródach s 1.40% a 2.65% si značne dlho držia svoju hodnotu napätia. [20]

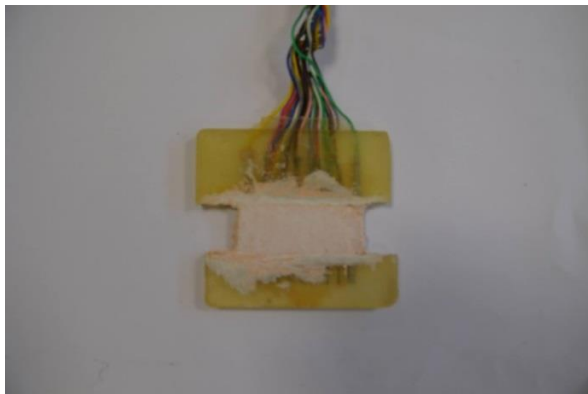
## 9 Popis experimentu

Pri práci v laboratóriu bolo za úlohu vyrobiť elektródy, ktoré sa používajú na zostrojenie oloveného akumulátoru. Najprv bolo potrebné odlomiť rebrá z olovenej mriežky (obr. č. 9-1) pomocou malých klieští.



*Obrázok 9-1: olovená mriežka*

Tie boli uložené do pripravenej formy a celú formu sme upevnili kovovým dielom a skrutkami. Forma bola pripravená. Následne sa pripravil epoxid typu 1200, ktorý pozostával z 65 g epoxidu a 4,2 g tvrdidla. Hmota bola namiešaná v pomere 100 : 6,5. Pri práci bolo potrebné naliať hmotu v spomínanom pomere do kelímku a premiešať ju pomocou drevenej paličky. Miešanie muselo prebiehať pomaly, pretože v opačnom prípade by v nej mohli vzniknúť vzduchové bublinky. Po vymiešaní mala hmota vláčnu konzistenciu. Pripravená hmota sa naliala cez otvor do formy. Veľmi dôležité bolo ešte skontrolovať, aby sa žiadne rebro nedotýkalo formy. Proces nalievania musel prebehnúť plynule, pretože po asi 10-15 min hmota tvrdla. Vodiče káblu bolo potrebné naviazať podľa schémy do zväzkov. Vodiče sa napájkovali pomocou traťopájky a cínu. Výsledný produkt bolo potrebné dať opäť do formy a naliať epoxid na druhú stranu elektródy. Vznikla elektróda, ktorá sa ešte napastovala aktívnou hmotou. Kladná elektróda mala aktívnu hmotu červenej farby a záporná elektróda mala aktívnu hmotu čiernej farby.



*Obrázok 9-2: kladná elektroda s napastovanou aktívnou hmotou*

## 10 Optimálne množstvo skleného vlákna ako aditíva v záporných elektródach

K efektívnej práci zápornej elektródy pri nabíjaní a vybíjaní, ktorá vplývala na vylepšení ich životnosti, bolo stanovené ideálne množstvo a veľkosť skleného vlákna. Medzi hlavné sledované parametre patrili priemer a dĺžka skleného vlákna typu C a B.

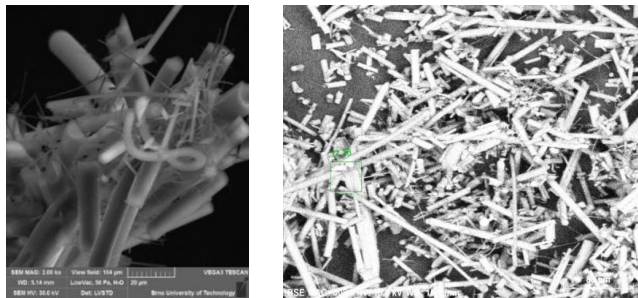
Tabuľka 10-1: namerané hodnoty rozmerov skleného vlákna typu C a B

	Sklené vlákno, typ C	Sklené vlákno, typ B
<b>Priemer [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	3-5	2-3
<b>Dĺžka [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	20-70	20-40

Z tabuľky č.10-1 sa dá zistiť, že ideálne zrno skleného vlákna typu B má priemer 2-3  $\mu\text{m}$  a dĺžku 20-40  $\mu\text{m}$ . Sklené vlákno typu C má zrná o niečo väčšie, a to priemer 3-5  $\mu\text{m}$  a dĺžku 20-70  $\mu\text{m}$ . Tieto parametre boli odmerané na elektrónovom mikroskopy.

Pomocou elektrónového mikroskopy je možné zistiť zloženie látok v sklenom vlákne a súbežne percentuálne rozloženie týchto látok.

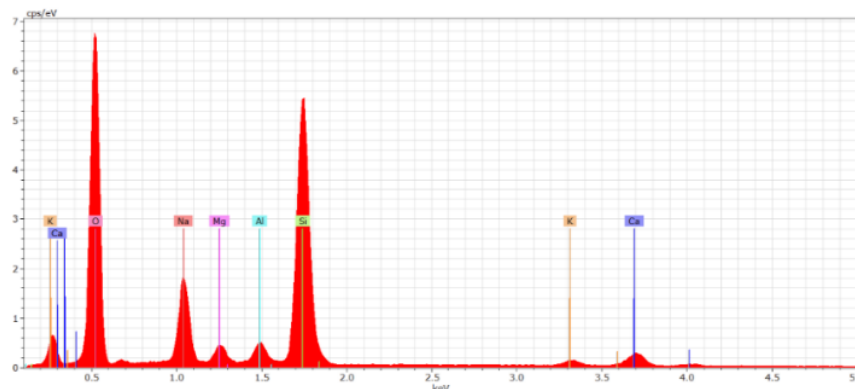
### 10.1 Štruktúra skleného vlákna typu C



Obrázok 10-1: zrná skleného vlákna typu C

Element	[norm. wt. %]	[norm. %]	Chyba v wt.% (3 Sigma)
Kyslík	50.06	63.35	21.26
Kremík	34.10	24.59	5.27
Sodík	8.09	7.12	1.87
Vápnik	3.20	1.62	0.51
Hliník	1.94	1.46	0.42
Magnézium	1.64	1.37	0.41
Draslík	0.96	0.50	0.22
Spolu	100	100	

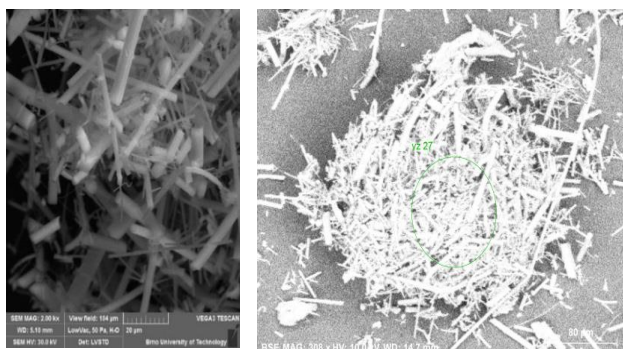
Obrázok 10-2: zloženie skleného vlákna typu C



Obrázok 10-3: graf látky a ich množstvo v sklenom vlákne typu C

Na obr. č. 10-1 je možné pozorovať snímky skleného vlákna typu C z elektrónového mikroskopu. V tabuľke a grafe sú spracované hodnoty prímies, ktoré sa nachádzajú v sklenom vlákne. Na základe týchto materiálov vieme presne určiť, že v sklenom vlákne typu C sa nachádza kremík ( 34.10 % ), kyslík ( 50.06 % ), sodík ( 8.09 % ), vápnik, hliník, magnézium a draslík.

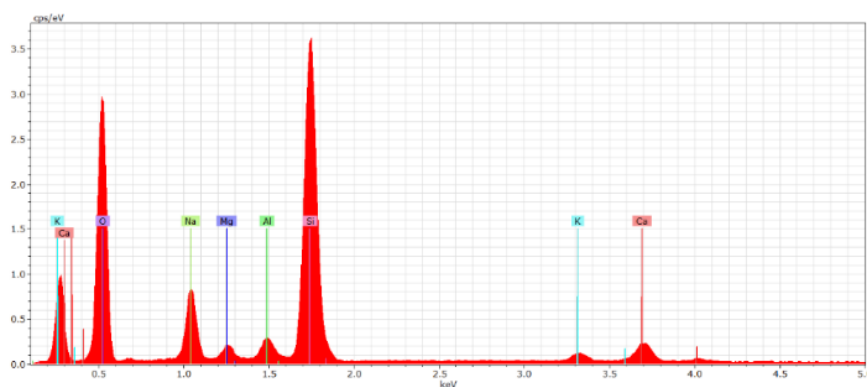
## 10.2 Štruktúra skleného vlákna typu



Obrázok 10-4: zrná skleného vlákna typu B

Element	[norm. wt. %]	[norm. %]	Chyba v wt.% (3 Sigma)
Kyslík	43,70	57,52	17,63
Kremík	41.59	31.18	5.83
Sodík	6.67	6.11	1.44
Vápnik	3.53	1.85	0.51
Hliník	2.06	1.61	0.42
Magnézium	1.27	1.10	0.32
Draslík	1.18	0.64	0.24
Spolu	100	100	

Obrázok 10-5: zloženie skleného vlákna typu B



Obrázok 10-6: graf látky a ich množstvo v sklenom vlákne typu B

Zrna skleného vlákna typu B majú menšie rozmery ako je to pri sklenom vlákne typu C, a to dĺžku ( 20-40  $\mu\text{m}$  ) a priemer ( 2-3  $\mu\text{m}$  ). Nachádza sa tu kremík ( 41,59 % ), kyslík ( 43,7 % ), sodík ( 6,67 % ), vápnik, hliník, magnézium a draslík.

# 11 Zloženie akumulátoru

## 11.1 Rebrá

Hlavnú zložku rebra tvorí olovo (Pb). Pri problémoch spojenými s kladnou elektródou, kedy sa na nej tvorila korózia, bolo potrebné pridať ďalšie kovy. Pri korózii kladnej elektródy dochádzalo k odporu medzi kolektorom a kladnou aktívnou hmotou, inak známy ako efekt PCL-1. Pri vyvíjaní nových materiálov sa snažíme dosiahnuť čo najnižšiu hmotnosť. Na prvom mieste je ale potrebné dbať na čo najnižšiu tvorbu korózie. K zníženiu tvorby korózie sa používa cín. Ak je v zliatine malá koncentrácia cínu, tak sa ukladá na rebrách vápnik. Ten má naopak za následok zvýšenie korózie. Rýchlosť korózie zliatiny Pb-Ca-Sn závisí na koncentrácii oboch prímiesí. Je dôležité zvoliť správny pomer zliatiny Pb-Ca-Sn, aby sme dosiahli nižšiu tvorbu korózie a aby sme na druhej strane nedosiahli odštiepenie aktívnej hmoty od rebra. [25]

## 11.2 Kladná a záporná elektróda (pracovné elektródy)

Na kladnej elektróde máme napastovanú kladnú aktívnu hmotu a na zápornej zápornú aktívnu hmotu. Kladnú aktívnu hmotu tvorí  $\text{PbO}_2$  a zápornú aktívnu hmotu tvorí hubovité olovo Pb. Z experimentov sa zistilo, že pri vybíjaní a nabíjaní dochádza k zmene objemu spomínanej aktívnej hmoty. Pri vybíjaní sa zväčšuje, pretože vznikajúce kryštály  $\text{PbSO}_4$  majú väčší objem ako olovo. A následne pri nabíjaní sa objem zmenší. Na druhej strane záporná aktívna hmota sa nezväčšuje, pretože obsahuje olovo Pb. To nemá také vlastnosti ako  $\text{PbO}_2$ . Záporná elektróda má menší povrch alebo inak povedané menej aktívnej hmoty. Preto každá zmena na nej sa viacej odzrkadlí na zmene elektrického potenciálu. Z dôvodu zvýšenia životnosti elektród bol skúmaný aj prítlak na akumulátor. Pri bočnom zvýšení tlaku na akumulátor sa zvýšila aj životnosť akumulátoru. Pri našich experimentoch sa používal prítlak  $4 \text{ N/cm}^2$  a pri tlaku 0,1 atmosféry. Medzi kladnou a zápornou elektródou sa nachádza separátor. [25]

## 11.3 Referenčné elektródy

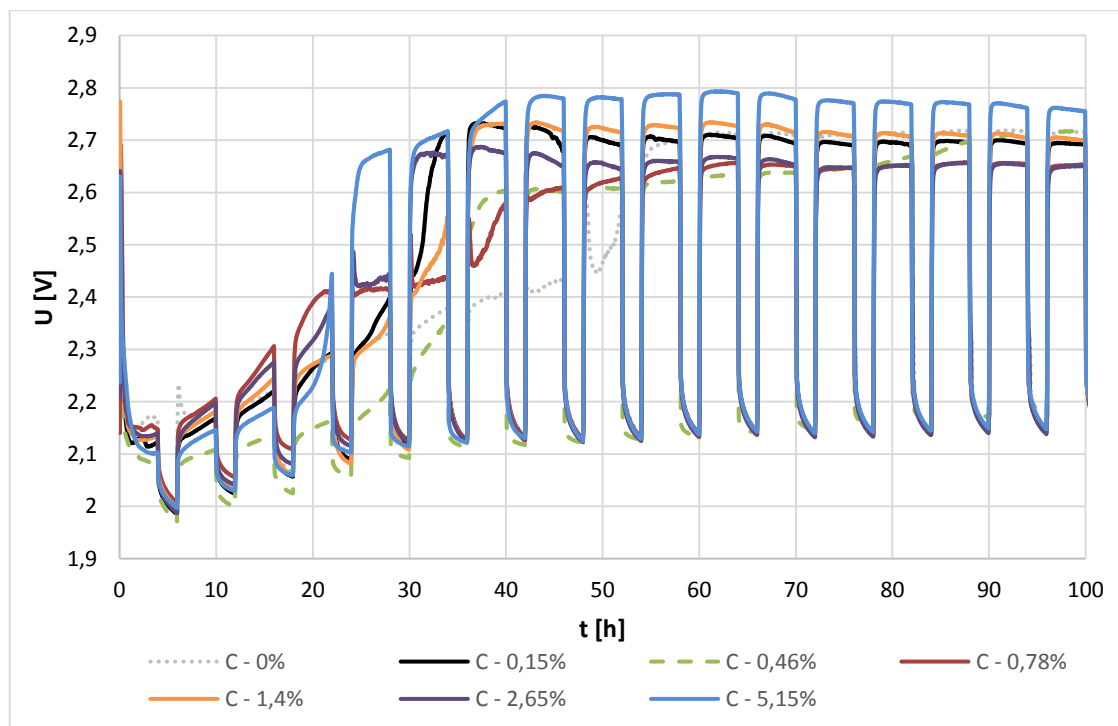
Ak chceme merať elektrický potenciál v článku, nestačí nám len pracovná elektróda. Je potrebná taktiež elektróda, voči ktorej je možné tento potenciál merať. Voláme ich referenčné elektródy. Delíme ich na elektródy prvého a druhého druhu. Elektródy II. druhu sú stabilnejšie a presnejšie. Medzi ne zaradíme napríklad merkurosulfátovú elektródu. Tá je ale pre naše merania nevhodná. Je konštrukčne zložitejšia a hlavne je príliš veľká. Namiesto nej je použitá kadmiová elektróda, ktorú radíme medzi elektródy I. druhu. Do akumulátoru sa montuje takým spôsobom, že sa zabalí najprv do separátoru,

aby nedochádzalo ku kontaktu referenčnej elektródy s aktívnou hmotou. Je menej stabilná ako merkosulfátová, ale na druhej strane menšia a pre naše experimenty vhodnejšia. Na zápornej elektróde vyrežeme malú časť epoxidovej hmoty a do tohto otvoru vložíme elektródu. Po ponorení kadmiovej elektródy do elektrolytu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dôjde ku chemickej reakcii, pri ktorej vzniká na povrchu elektródy síran kademnatý  $\text{CdSO}_4$ . Ten sa postupne rozpúšťa v elektrolyte a tým pádom sa elektróda rozpadáva. [24] [25]

## 12 Priebeh experimentu

### 12.1 Formácia, sklené vlákno typu C

Pri formácii sme každý cyklus podrobili nabíjacím prúdom 0,2 A po dobu 4 h. a následne sa 2 hodiny čakalo. Proces prebiehal po celkovú dobu 120 hodín. [16]



*Graf 12-1: závislosť napätia článku s rôznymi množstvami aditíva na dobu formácie skleného vlákna typu C*

Namerané hodnoty sú spracované v grafe č.12-1. Experiment bol vykonaný pre rôzne koncentrácie skleného vlákna typu C. V grafe č. 12-2 je závislosť doby formácie na množstve prímies. Doba, počas ktorej článok dosiahne napätie 2,45 V je doba formácie. Z grafu je zrejmé, že najvyššiu dobu formácie dosiahli elektródy s nižším obsahom aditíva. Patria k nim elektródy s koncentráciou prímies 0 %, 0,46 % a 0,78 %. Elektródy s vyššou dobou formácie prijmu väčšie množstvo náboja ako ostatné elektródy. Elektróda s koncentráciou aditíva 0 % dosiahla kapacitu 6,677 Ah a elektródy 0,46 % a 0,78 % sa pohybovali niečo nad 4 Ah. V grafe č.12-3 je spracovaná závislosť dosiahnutého napätia na množstve prímies pri formácii. Najvyššie maximálne napätie pri ustálenej formácii dosiahla elektróda s obsahom aditíva 5,15 %, ktorá dosiahla napätie hodnoty 2,793 V. Najnižšie napätie dosiahla elektróda s obsahom aditíva 0,78 % . Tá dosiahla napätie 2,65 V. [16]

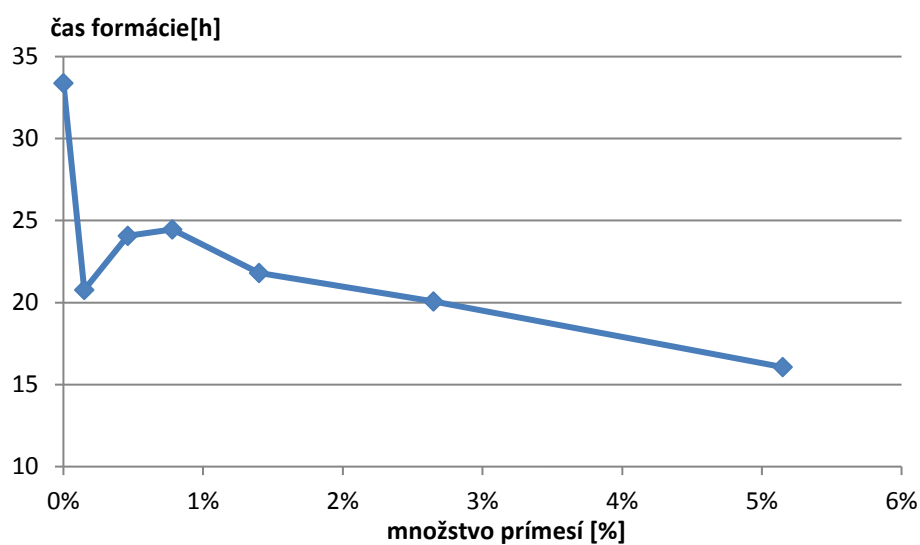


Tabuľka 12-1: maximálne napätie pri ustálenej formácii v čase  $t=43\text{h}$  (SV C)

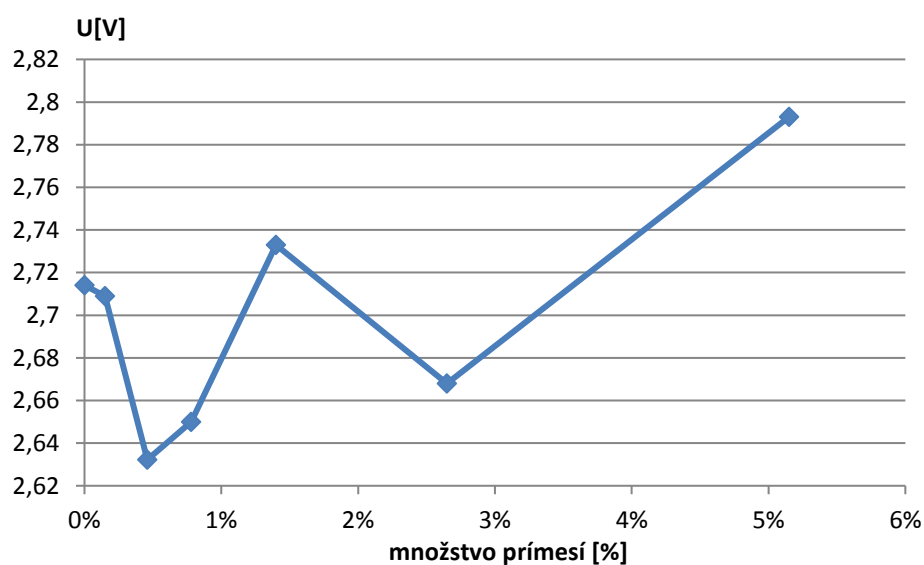
	0%	0,15%	0,46%	0,78%	1,40%	2,65%	5,15%
U[V]	2,714	2,709	2,632	2,650	2,733	2,668	2,793

Tabuľka 12-2: doba, za ktorú dosiahne elektróda napätie 2,45V (SV C)

	0%	0,15%	0,46%	0,78%	1,40%	2,65%	5,15%
t[h]	33,383	20,767	24,067	24,467	21,817	20,067	16,067
C[Ah]	6,677	4,153	4,813	4,893	4,363	4,013	3,213



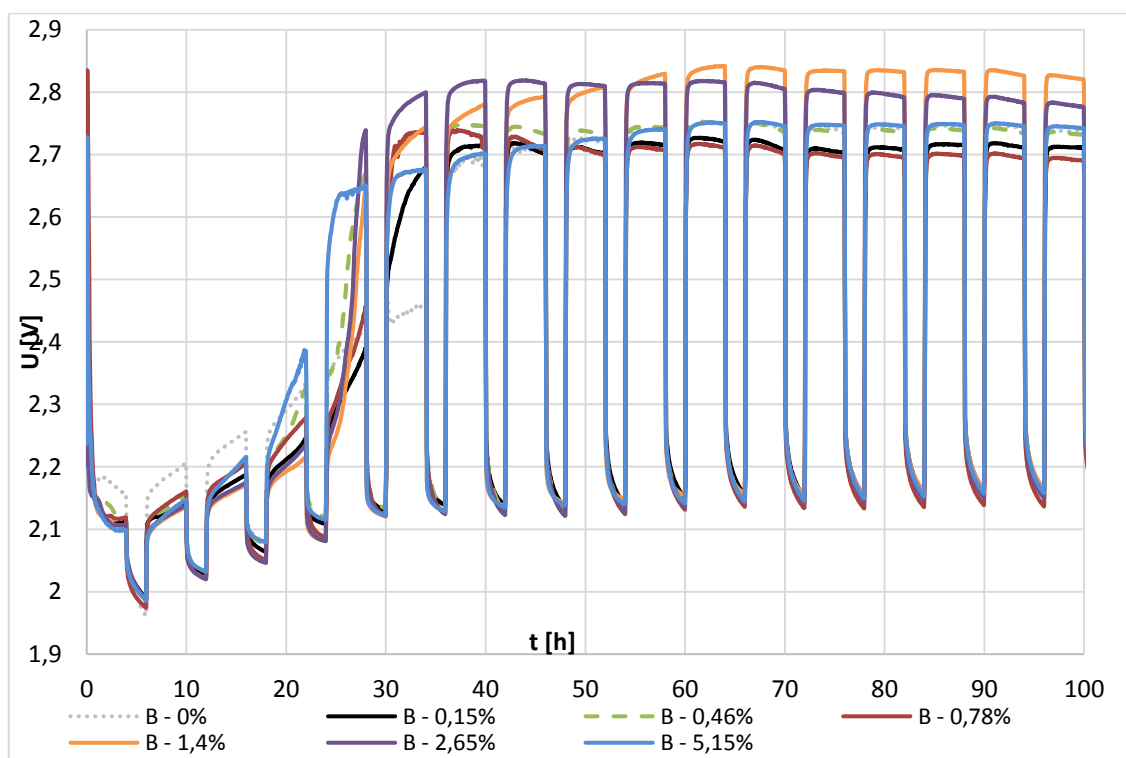
Graf 12-2: závislosť času formácie na množstve prímiesí



Graf 12-3: závislosť dosiahnutého napätia na množstve prímiesí pri formácii

## 12.2 Formácia, sklené vlákno typu B:

V grafe č. 12-4 je spracovaná formácia elektród so skleným vláknom typu B. V grafe č. 12-5 je závislosť času formácie na množstve prímеси. Elektródy so skleným vláknom typu B dosiahli najvyššej doby formácie pri elektródach 0 % a 0,15 %. S elektródou s obsahom aditíva sme dosiahli kapacitu 4,26 Ah s dobou formácie 21,23 h. S elektródou s koncentráciou prímеси sme dosiahli o niečo nižších hodnôt, a to 4,012 Ah kapacity a dobu formácie sme dosiahli za 20,083 h. Tieto elektródy prijímu väčšie množstvo náboja ako ostatné elektródy. Doba formácie je opäť doba, za ktorú dosiahne elektróda napätie 2,45 V. V grafe č. 12-6 je spracovaná závislosť dosiahnutého napätia na množstve prímеси pri formácii. Najvyššie maximálne napätie pri ustálenej formácii dosiahla elektróda s obsahom aditíva 1,4 %, ktorá dosiahla napätie hodnoty 2,841 V.



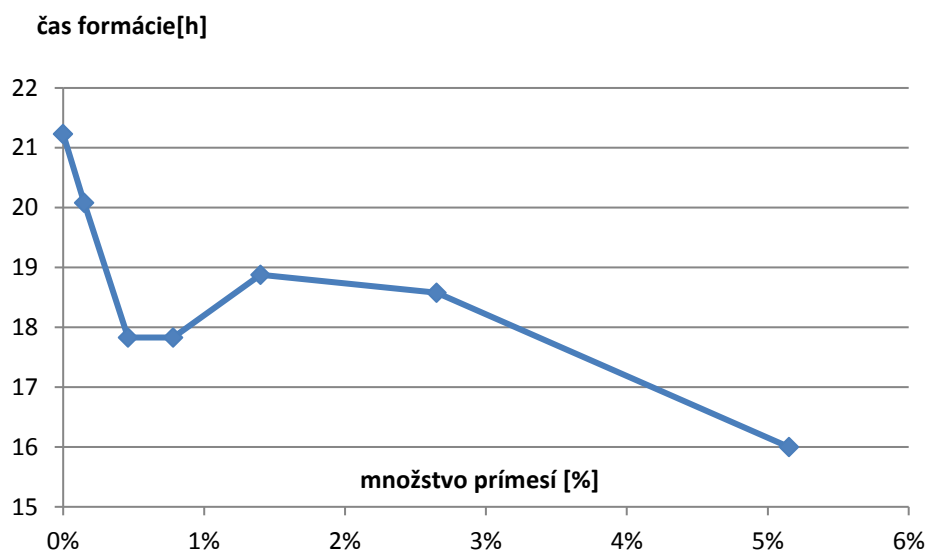
*Graf 12-4: závislosť napätia článku s rôznymi množstvami aditíva na dobu formácie skleného vlákna typu B.*

Tabuľka 12-3: maximálne napätie pri ustálenej formácii v čase  $t=43\text{h}$  (SV B)

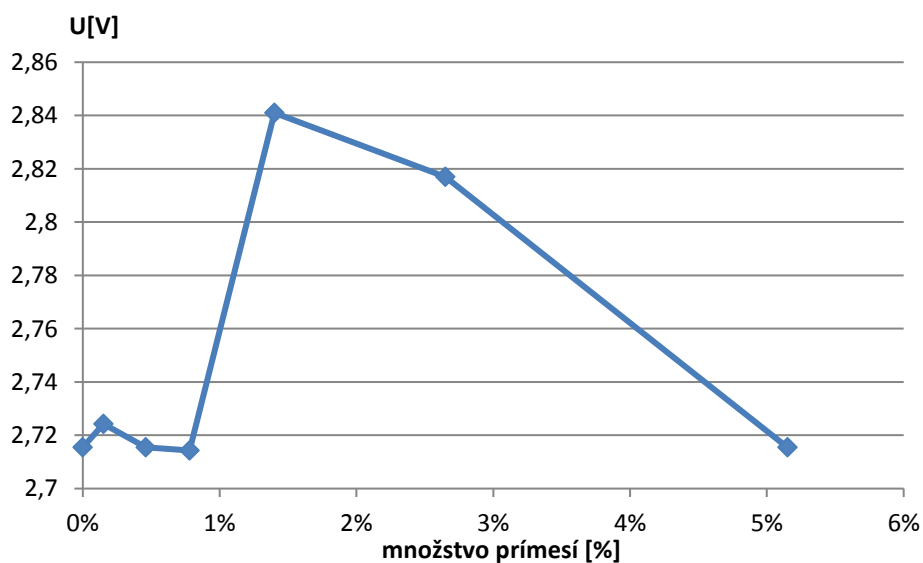
	0%	0,15%	0,46%	0,78%	1,40%	2,65%	5,15%
U[V]	2,716	2,724	2,716	2,714	2,841	2,817	2,716

Tabuľka 12-4: doba, za ktorú dosiahne elektróda napätie 2,45V (SV B)

	0%	0,15%	0,46%	0,78%	1,40%	2,65%	5,15%
t[h]	21,230	20,083	17,830	17,830	18,880	18,580	16,000
C[Ah]	4,246	4,017	3,566	3,566	3,776	3,716	3,200



Graf 12-5: závislosť času formácie na množstve prímiesí



Graf 12-6: závislosť dosiahnutého napätia na množstve prímiesí pri formácii

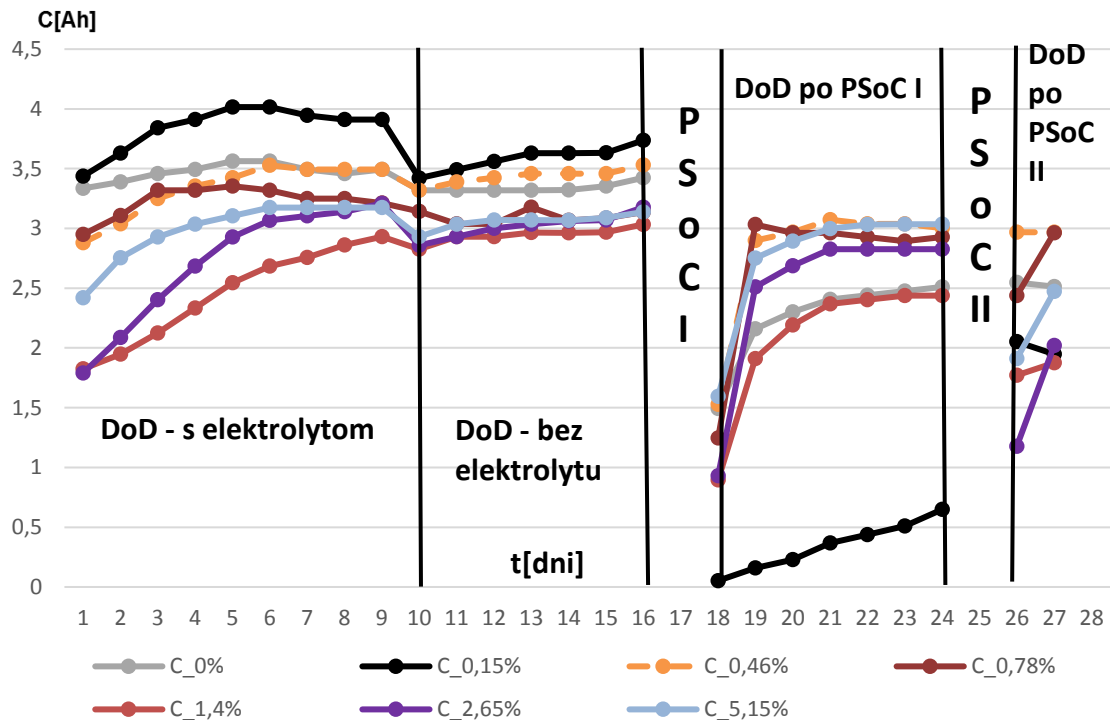
V porovnaní so skleným vláknom typu C dosahujeme pri elektródach so skleným vláknom typu B o niečo nižších hodnôt kapacít a doby formácií. Ak porovnáme napríklad elektródy s koncentráciou aditív 0%, tak pri sklenom vlákne typu C dosahujeme 6,677 Ah a dobu formácie za 33,383 h. Pri sklenom vlákne typu B je to len 4,246 Ah a doba formácie za 21,23 h. A podobné je to aj pri elektróde s koncentráciou aditív 0,46 %. Pri sklenom vlákne typu C dosahujeme hodnôt 4,813 Ah a pri sklenom vlákne typu B len 3,566 Ah. Z týchto údajov môžeme dôjsť k záveru, že s elektródami so skleným vláknom typu C sme schopný naformovať viac náboja počas doby formácie ako s elektródami so skleným vláknom typu B.

Tabuľka 12-5: porovnanie hodnôt pre sklené vlákno typu B a C

	Typ C		Typ B	
	0%	0,46%	0%	0,46%
t[h]	33,383	24,067	21,230	17,830
C[Ah]	6,677	4,813	4,246	3,566

## 13 Vývoj kapacity v článku

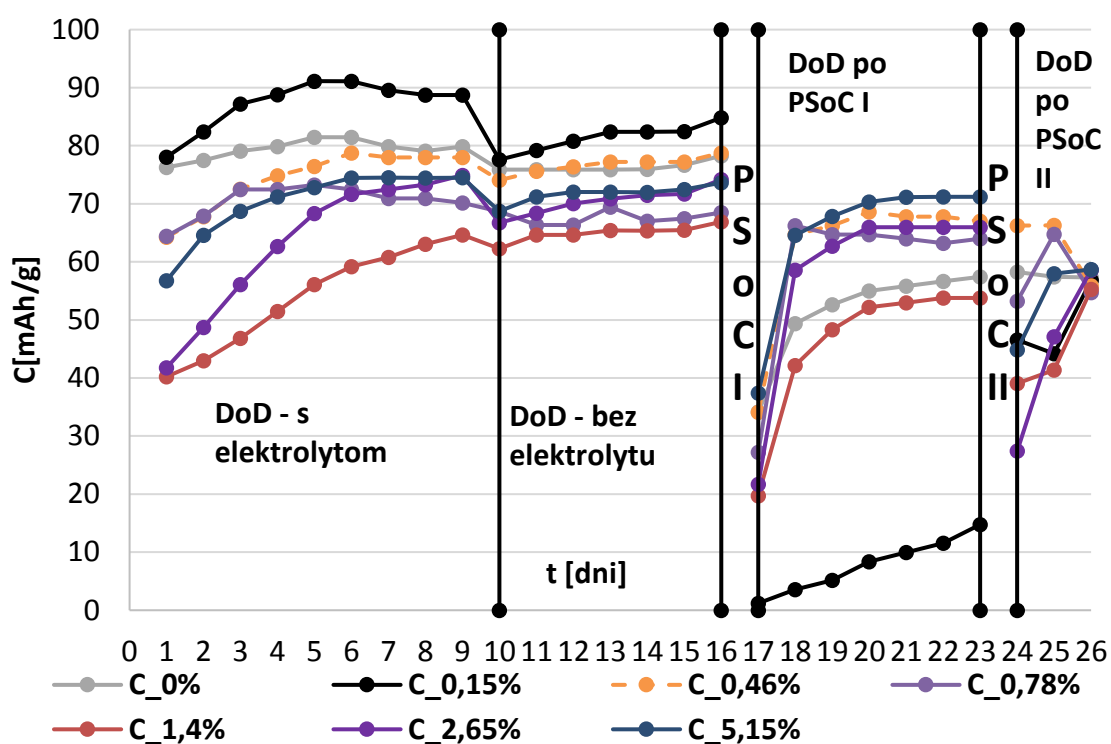
V grafe č. 13-1 je spracovaný vývoj kapacity v článku so skleným vláknom typu C v článku s elektrolytom a bez elektrolytu (VRLA). Z tohto grafu boli odčítané hodnoty počiatkovej a maximálnej kapacity pre všetky typy prímiesí. V tabuľke č.13-1 sú spracované hmotnosti aktívnej hmoty skleného vlákna typu C. Tieto hodnoty hmotnosti boli prepočítané z nameraných počiatkových a maximálnych kapacít.



Graf 13-1: závislosť kapacity na počet cyklov akumulátoru s elektrolytom, bez elektrolytu a pri viacerých PSoC režimoch (sklené vlákno typu C)

V ďalšej časti grafu je možné vidieť ako sa mení kapacita článku v priebehu kondicionovacích cyklov po PSoC I a II. Z nameraných hodnôt vieme dôjsť k záveru, že hlavne po prvom PSoC I sa rapidne zníži kapacita. Ako napríklad elektróda o koncentrácii vlákna 0,78% bez elektrolytu mala na konci DoD kapacitu 3,13 Ah. Po PSoC I klesla ale táto kapacita na hodnotu 1,24 Ah. Po prvom PSoC sme ďalej pokračovali s DoD cyklovaním, ale dosiahli sme počas nej kapacitu len 3,033 Ah a po PSoC II 2,96 Ah. Z týchto nameraných hodnôt je zrejmé, že kapacita elektród postupne klesá. Elektróda o koncentrácii 0,15% vykazovala nezmyselné hodnoty. Pokles hodnôt kapacít je spôsobený tým, že vznikajú kryštály  $PbSO_4$  o vyššom priemere. Tieto kryštály nie je možné premeniť späť na olovo alebo na oxid olovnatý a ďalej sa nezúčastňujú nabíjajúcich/vybíjajúcich pochodov. Kryštály sú natrvalo pripevnené na aktívnej hmote a zhoršujú prechod elektrónov medzi kladnou a zápornou elektródou. Po určitom čase tvoria tieto kryštály veľké plochy. Tento stav sa volá zasulfátovanie elektród. V prípade

zasulfátovania elektród sa jedná o nevratný stav. A to je ten hlavný dôvod, prečo elektródy strácajú množstvo kapacity, ktorú sú schopné naformovať.

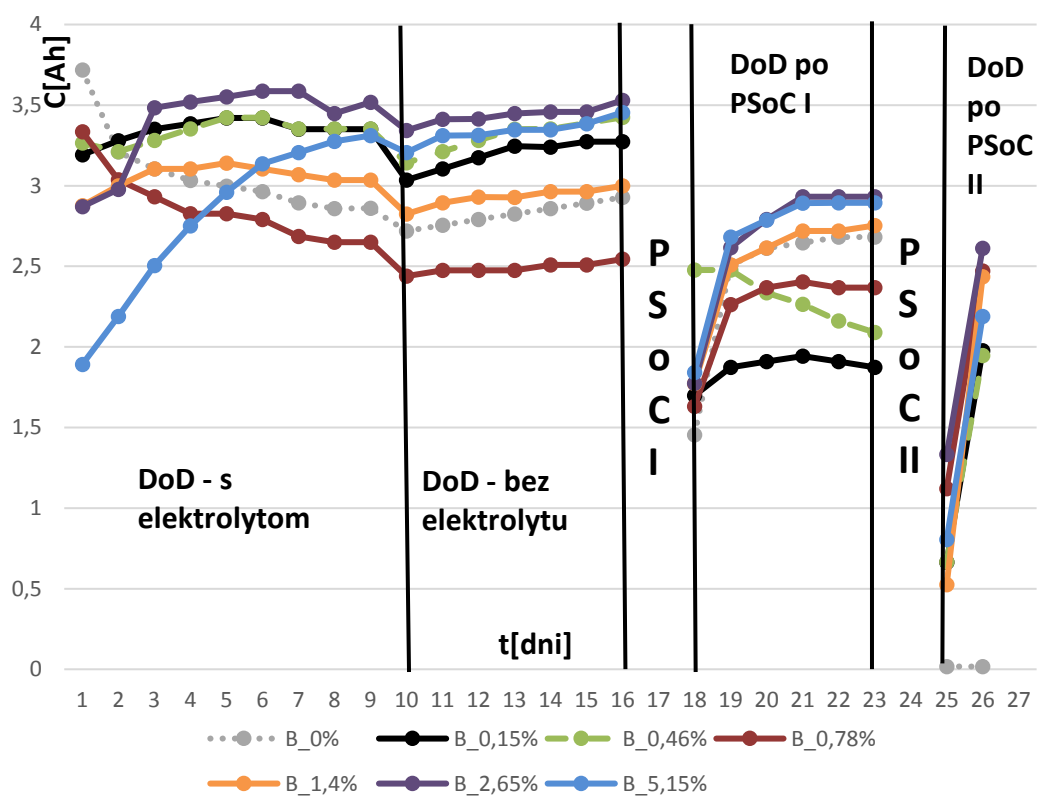


Graf 13-2: závislosť prepočítanej kapacity na gram aktívnej hmoty na počte cyklov článku s elektrolytom, bez elektrolytu a po PSoC I a II (sklené vlákno typu C)

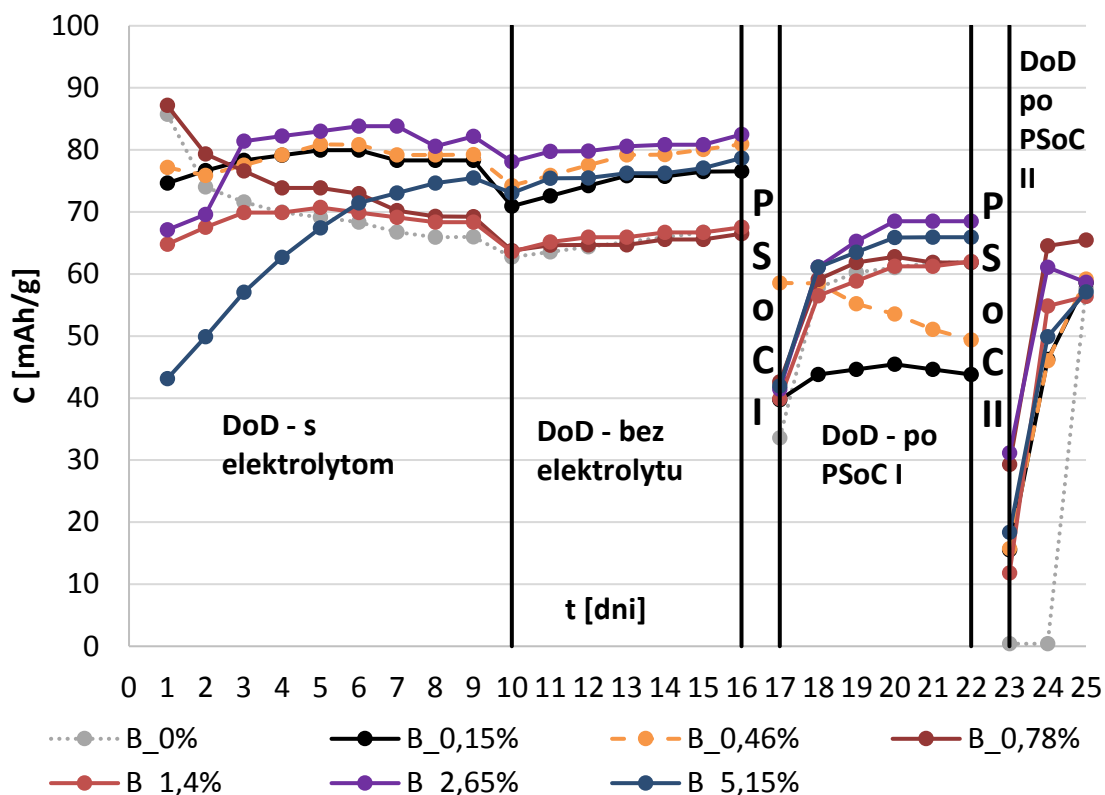
Z dôvodu získania presnejších vlastností elektród bolo potrebné urobiť hmotnostný prepočet elektród a spracovať graf. Závislosti sú spracované v grafe č. 13-2. Hodnoty boli prepočítané z hmotnosti aktívnych hmôt, ktoré boli na danú elektródu nanosené. V tabuľke č. 13-1 je prehľad počiatočných a maximálne dosiahnutých kapacít elektród v jednotlivých častiach experimentov. Počiatočné hodnoty kapacít sa pohybovali v rozmedzí od 40,25 mAh/g do 78,03 mAh/g.

Tabuľka 13-1: prepočítaných kapacít článku na hmotnosť aktívnej hmoty SV C

	DoD elektrolyt		PSoC I		PSoC II	
	Cpoč[mAh/g]	Cmax[mAh/g]	Cpoč [mAh/g]	Ckonec [mAh/g]	Cpoč [mAh/g]	Ckonec [mAh/g]
0%	76,270	81,470	34,100	57,420	58,240	55,870
0,15%	78,030	91,130	1,200	14,740	46,560	55,850
0,46%	64,430	78,770	34,100	67,020	66,260	55,900
0,78%	64,430	72,830	27,190	63,960	53,250	55,820
1,40%	40,250	64,620	19,720	53,760	39,060	55,250
2,65%	41,770	74,490	21,720	65,970	27,460	58,600
5,15%	56,790	74,490	37,420	71,180	44,830	58,700



Graf 13-3: závislosť kapacity na počet cyklov akumulátoru s elektrolytom, bez elektrolytu a po PSoC I a II (sklené vlákno typu B)



Graf 13-4: závislosť prepočítanej kapacity na gram aktívnej hmoty na počte cyklov článku s elektrolytom, bez elektrolytu a po PSoC I a II (sklené vlákno typu B)

V grafe č. 13-3 je uvedený vývoj kapacity v článku so skleným vláknom typu B s elektrolytom a bez elektrolytu (VRLA). Z grafu č. 13-3 boli opäť odčítané hodnoty počiatočnej a maximálnej kapacity pre všetky typy prímies. Následne boli prepočítané na hmotnosti aktívnej hmoty, viď graf č. 13-4.

Ďalej je možné vidieť ako sa mení kapacita článku v priebehu kondiovacích cyklov po PSoC I a II.

Hodnoty kapacít po prvom PSoC I sa znížili. Pri elektróde o koncentrácii vlákna 0,78 % bez elektrolytu mala na konci DoD kapacitu 2,544 Ah. Po PSoC I klesla ale táto kapacita na hodnotu 1,631Ah. Počas kondiciovacého cyklovania sme už dosiahli na článku kapacitu len 2,367Ah. Tento pokles kapacity je opäť spôsobený vznikom kryštálov  $PbSO_4$  o väčších priemeroch na povrchu aktívnej hmoty. Kvôli svojej veľkosti ich už nie sme schopný premeniť späť na Pb alebo  $PbO_2$ . Po PSoC II sme dosiahli kapacitu 2,47 Ah. V grafe č. 13-4 sú závislosti prepočítanej kapacity na hmotnosti aktívnej hmoty. Počiatočné hodnoty sa pohybovali v rozmedzí od 43,09 mAh/g do 87,15 mAh/g. V porovnaní so skleným vláknom typu C sme dosiahli o niečo vyšších počiatočných hodnôt.



Tabuľka 13-2: prepočítaných kapacít článku na hmotnosť aktívnej hmoty SV B

	DoD elektrolyt		PSoC I		PSoC II	
	$C_{poč}$ [mAh/g]	$C_{max}$ [mAh/g]	$C_{poč}$ [mAh/g]	$C_{konc}$ [mAh/g]	$C_{poč}$ [mAh/g]	$C_{konc}$ [mAh/g]
0%	76,270	81,470	34,100	57,420	58,240	55,870
0,15%	78,030	91,130	1,200	14,740	46,560	55,850
0,46%	64,430	78,770	34,100	67,020	66,260	55,90
0,78%	64,430	72,830	27,190	63,960	53,250	55,820
1,40%	40,250	64,620	19,720	53,760	39,060	55,250
2,65%	41,770	74,490	21,720	65,970	27,460	58,600
5,15%	56,790	74,490	37,420	71,180	44,830	58,700

Ak porovnáme opäť oba typy sklených vlákien, zistíme, že elektróda s koncentráciou aditíva 0,78 % pri sklenom vlákne typu B dosahuje nižšie kapacity ako pri sklenom vlákne typu C. Skúmali sme ako sa ovplyvní priebeh kapacity elektródy, ak ju podrobíme striedavo kondicionovacími cyklovami ( známe ako DoD ) a cyklovaním v režime čiastočného nabitia, inak PSoC. Zistili sme, že špeciálne pri aditíve 0,78 % skleného vlákna typu C po DoD cyklovaní sme dosiahli kapacitu 3,137 Ah. Pri sklenom vlákne typu B sme ale dosiahli len 2,54 Ah. Potom sme elektródu podrobili režimu čiastočného nabitia. Zistili sme, že dochádza k vzniku kryštálov  $PbSO_4$ , ktoré nie je možné premeniť späť na aktívnu hmotu. To má za následok zníženie dosiahnutej kapacity. Tento fakt sa potvrdil a pri sklenom vlákne typu C sme dosiahli kapacitu už len 2,928 Ah a pri sklenom vlákne typu B len 2,367 Ah.

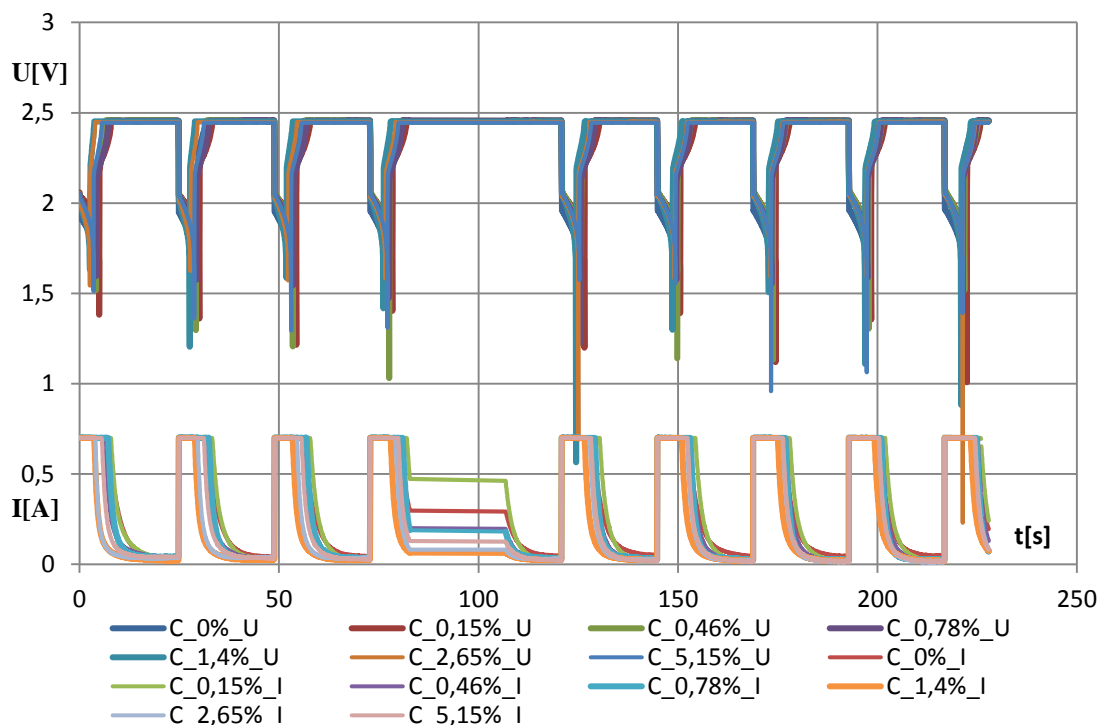
Tabuľka 13-3: dosiahnuté hodnoty kapacít po PSoC I a PSoC II

		DoD[Ah]	DoD po PSoC I[Ah]	DoD po PSoC II [Ah]
SV C	0,78%	3,137	2,929	2,963
SV B	0,78%	2,544	2,367	2,470

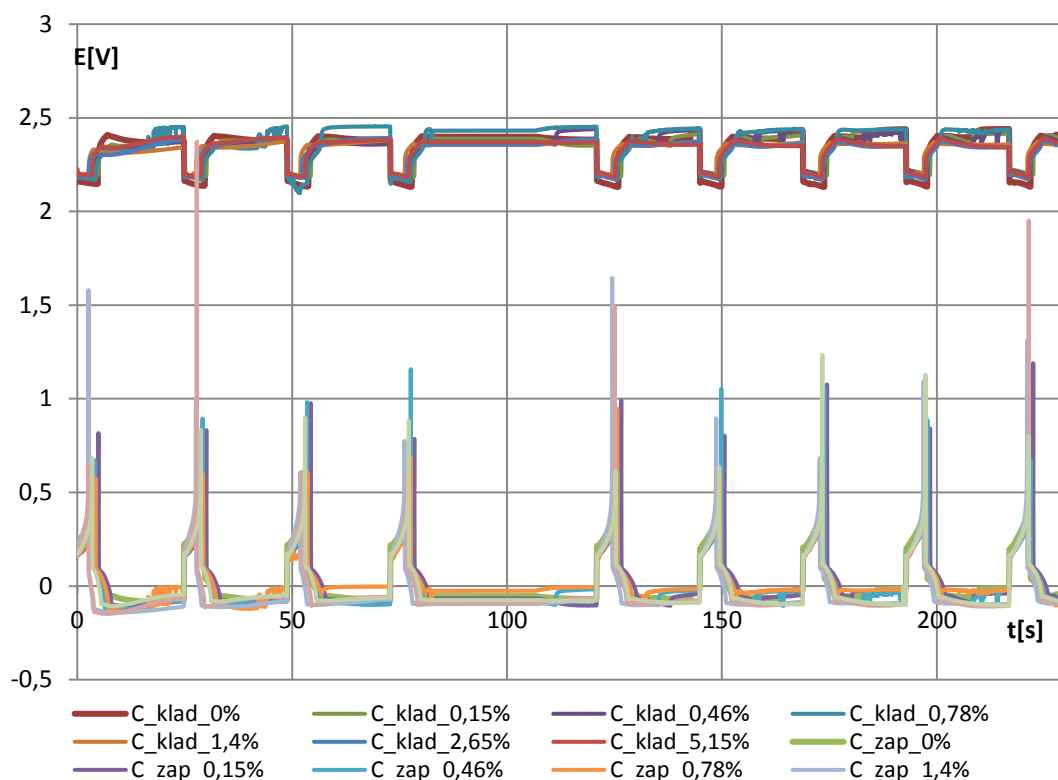
## 14 Kondicionacie cykly

### 14.1 Sklené vlákno typu C:

Pri režime kondicionacieho cyklovania vybíjame štvorhodinovým prúdom 0,7 A do napätia 1,6 V. Následne na to prechádzame do režimu nabíjania pri konštantnom prúde 0,7 A. Tento proces je s napäťovým obmedzením 2,45V. Nabíjanie môžeme rozdeliť na viac etáp. V prvej etape nabíjame od 1,6 V do 2,2 V. V tomto intervale stúpa napätie najrýchlejšie a premieňa sa povrchová kompaktná vrstvička síranu olovičitého vytvorená na konci vybíjania. Od napätia 2,2 V do 2,45 V stúpa napätie oveľa pomalšie. Vtedy dochádza k najefektívnejšiemu nabíjaniu, pretože sa premieňa najviac  $\text{PbSO}_4$  na  $\text{PbO}_2$  na kladnej elektróde a na hubovité olovo Pb na zápornej elektróde vo vnútorných štruktúrach elektród. V poslednej etape nad 2,45 V dochádza ale k parazitným (nechceným) reakciám a ako je plynovanie. Dodávaná energia pri nabíjaní sa spotrebuje na elektrolýzu vody, tzv. plynovanie. Tento dej znížime pomocou spomínaného napäťového obmedzenia, čo znamená, že napätie sa už nedostane nad 2,45 V. V grafe č. 14-1 je zobrazený priebeh závislosti napätia na čase pri olovenom akumulátore so skleným vláknom typu C a bez elektrolytu pri kondicionacom cyklovaní. V grafe je taktiež závislosť prúdu na čase. V momente, ako dosiahneme napäťové obmedzenie, prúd začne klesať až na takmer nulovú hodnotu. Jedná sa o zbytkové prúdy, ktoré indikujú veľkosť parazitných dejov.



Graf 14-1: závislosti napätia a prúdu na čase [DoD SV\_C\_elektrolytom]

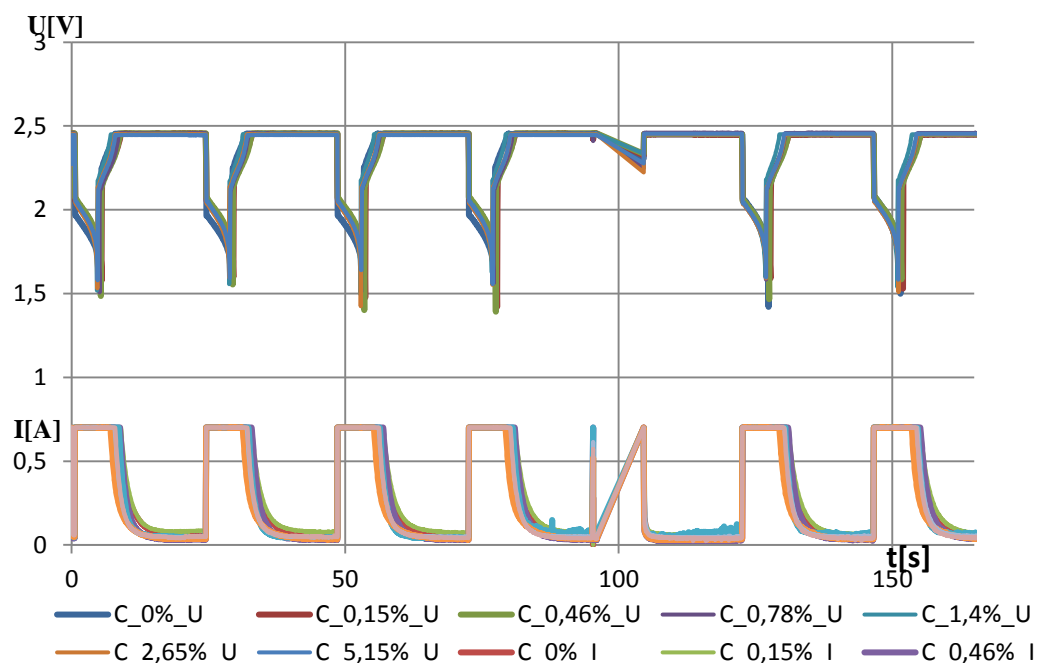


Graf 14-2: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [DoD SV\_C\_selektrolytom]

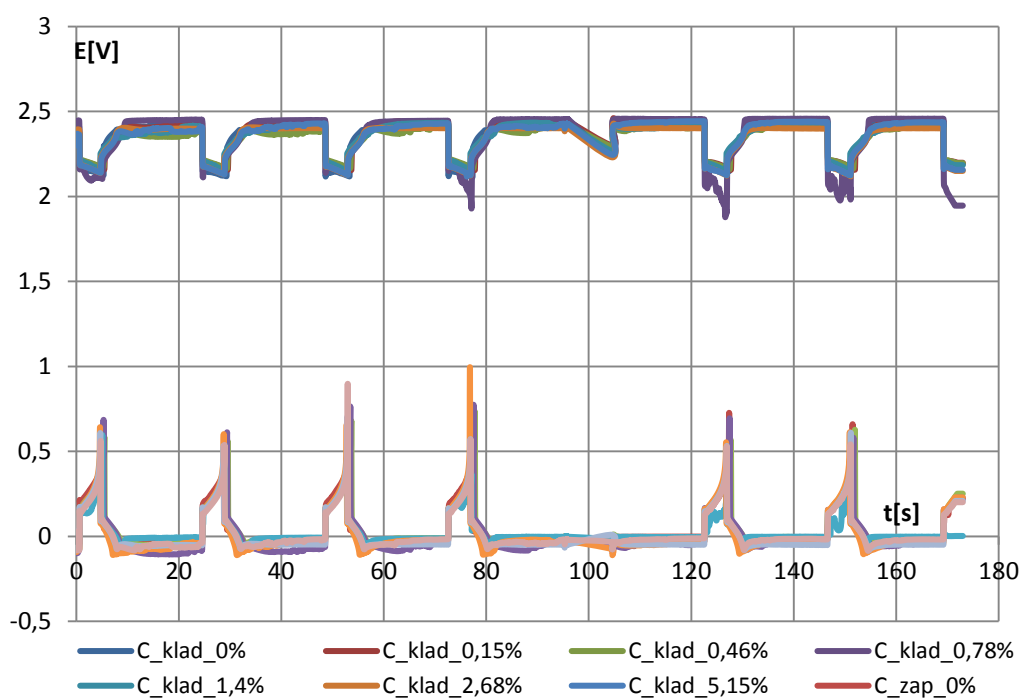
V grafe č. 14-2 je spracovaná závislosť kladného a záporného potenciálu. Kladný potenciál sa pohybuje okolo hodnôt 2,37 V do 2,44 V. Pri poklese kladného potenciálu dochádza k vybíjaniu a pri stúpaní k nabíjaniu. V momente, kedy sa akumulátor dobíja konštantným napätím 2,45 V pri napäťovom obmedzení, tak spočiatku má kladný potenciál taktiež konštantné hodnoty. Neskôr sú patrné mierne skoky v charakteristike. Práve vtedy dochádza ku kyslíkovému cyklu. Záporný potenciál má väčšie rozpätie hodnôt počas nabíjania a vybíjania. Je to zapríčinené tým, že na zápornej elektróde je napastovanej menej aktívnej hmoty ako na kladnej elektróde. To má za následok, že väčšie zmeny charakteristiky vidíme na zápornom potenciály, teda napäťová odozva celého článku je určená predovšetkým deji na zápornej elektróde. Pohybuje sa medzi hodnotami od 0,88 V do -0,064 V. Pri vybíjaní na zápornej elektróde klesá potenciál ( stúpa do kladnejších hodnôt ) a pri nabíjaní stúpa ( klesá do zápornejších hodnôt ). Boli spracované grafy kladného a záporného potenciálu na čase u skleného vlákna typu C s elektrolytom a aj bez elektrolytu. Taktiež boli spracované závislosti napätia a prúdov na čase pri DoD.

### Sklené vlákno typu C (bez elektrolytu):

Pri sklenom vlákne typu C bez elektrolytu v grafe č. 14-3 došlo ku chybe elektródy vo štvrtom cykle, a preto došlo k zle nameraným hodnotám. K týmto zle nameraným hodnotám mohlo dôjsť z dôvodu odpojenia kontaktu.



Graf 14-3: závislosti napätia a prúdu na čase [DoD SV\_C\_bezelektrolytu]

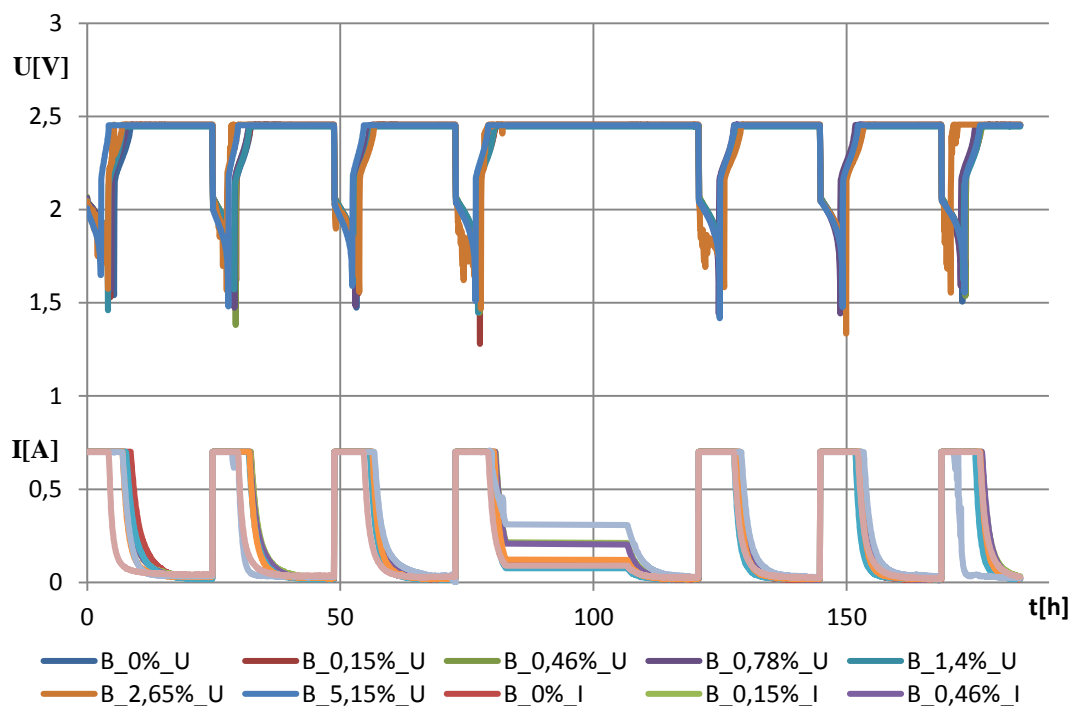


Graf 14-4: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [DoD SV\_C\_bezelektrolytu]

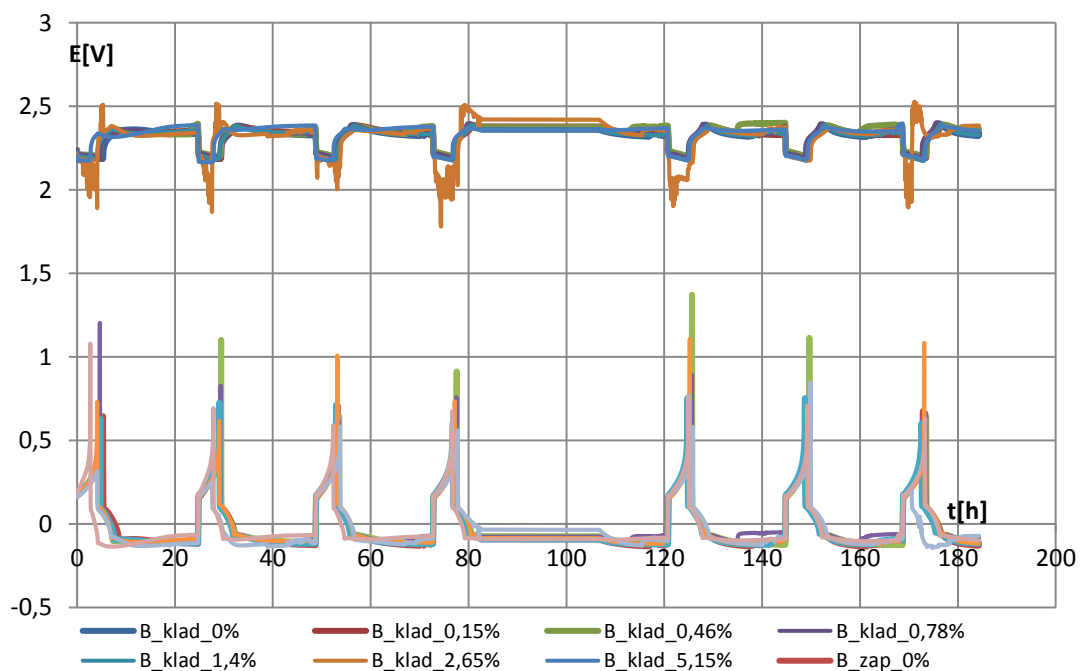
## 14.2 Sklené vlákno typu B

Priebeh DoD cyklovania je podobný so skleným vláknom typu C.

**Sklené vlákno typu B (s elektrolytom):**

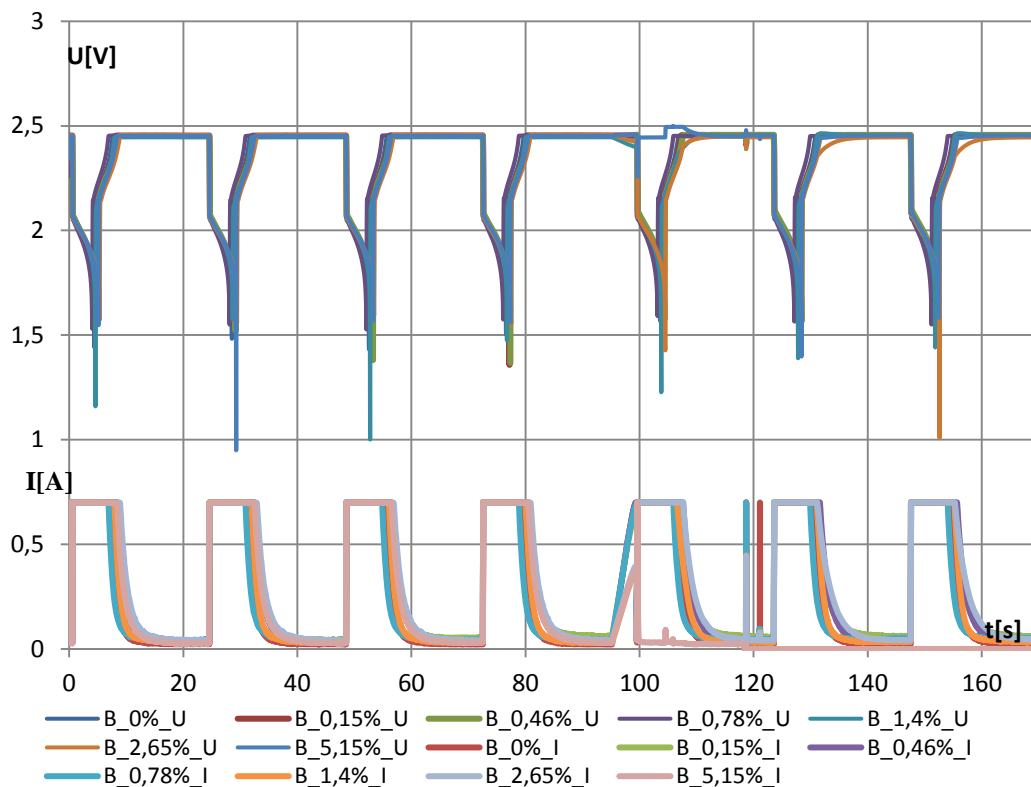


Graf 14-5: závislosti napätia a prúdu na čase [DoD SV\_B\_elektrolytom]

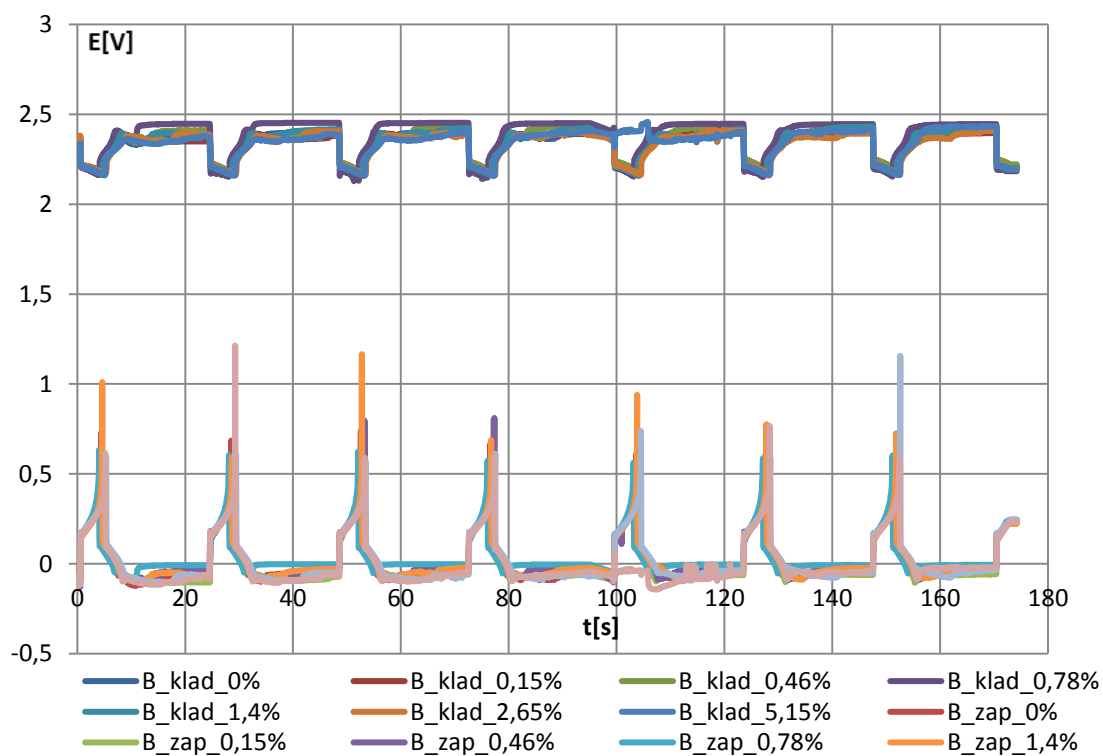


Graf 14-6: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [SV\_B\_elektrolytom]

**Sklené vlákno typu B (bez elektrolytu):**



Graf 14-7: závislosti napätia a prúdu na čase [SV\_B\_bezelektrolytu]



Graf 14-8: závislosti kladného a záporného potenciálu na čase [SV\_B\_bezelektrolytu]

## 15 Náboj Q a zbytkový prúd pri 2. a 5. cykle

### Sklené vlákno B

Tabuľka 15-1: namerané hodnoty náboja a zbytkového prúdu pri 2. a 5. cykle (SV B)

		2.cyklus	5.cyklus	2.cyklus	5.cyklus
		Náboj Q [%]	Náboj Q [%]	Zbytkový prúd	Zbytkový prúd
S elektrolytom	0%	69,455	76,291	0,018	0,015
	0,15%	62,299	67,176	0,021	0,018
	0,46%	62,537	68,167	0,019	0,013
	0,78%	68,814	74,791	0,020	0,019
	1,40%	70,603	76,231	0,020	0,017
	2,65%	59,766	67,785	0,005	0,027
	5,15%	63,577	66,419	0,030	0,019
Bez elektrolytu	0%	77,317	75,756	0,023	0,024
	0,15%	69,059	64,715	0,054	0,061
	0,46%	70,009	65,811	0,030	0,033
	0,78%	77,254	77,571	0,043	0,054
	1,40%	78,427	78,650	0,030	0,036
	2,65%	69,210	59,948	0,041	0,043
	5,15%	67,159	63,752	0,032	0,031

Ako bolo vysvetlené v minulej kapitole, pri kondicionovaní cyklovaní najprv vybíjame prúdom 0,7 A do napätia 1,6 V. Pokračujeme nabíjaním prúdom 0,7 A s napäťovým obmedzením 2,45 V. Práve v tomto bode je veľmi dôležité zistiť, aký veľký náboj je schopná elektróda prijať. Schopnosť príjmu náboja sa značí Q a udáva veľkosť náboja, ktorú je elektróda schopná pri nabíjaní prijať, než dosiahne napätie 2,45 V. Údaj sa vzťahuje ku kapacite článku v predchádzajúcom vybíjaní, preto sú jednotky v %. V tabuľkách sú namerané hodnoty náboja pri druhom a piatom cykle pre elektródy so skleným vláknom typu C a B, taktiež s elektrolytom a bez elektrolytu. Platí, ak elektróda príjme náboj menší ako 80 %, tak má horší príjem náboja. Z nameraných hodnôt sa dá dôjsť k záveru, že u elektród s elektrolytom ( $H_2SO_4$ ) sa náboj na začiatku cyklovania zvyšuje. Ako napríklad pri elektróde so skleným vláknom typu B s aditívom skleného vlákna 1,4 % má v 2. cykle náboj 70,6 % a pri 5. cykle sa náboj zvýšil na 76 %. Je to z dôvodu, že aktívna hmota po formácii ešte nie je plne preformovaná, obsahuje rezidua a formáciu nepremených častí aktívnej hmoty. Schopnosť príjmu náboja sa v prvých cykloch zlepšuje u všetkých elektródach. V zaplavenom stave je elektrolyt  $H_2SO_4$ , nasiaknutý v separátore medzi kladnou a zápornou elektródou. Bráni kyslíkovej molekule v prechode ku zápornej elektróde. V tomto prípade molekula kyslíku uniká preč do priestoru nad elektródami. Tým pádom nedochádza ku kyslíkovému cyklu.

Po odsatí prebytočného elektrolytu ostáva elektrolyt len v póroch aktívnej hmoty a čiastočne v póroch separátoru s elektródou bez elektrolytu. Namerané hodnoty schopnosti príjmu náboja sú úplne iné. Teraz si zoberieme príklad elektródy s aditívom 0,15 % skleného vlákna. Elektróda dosiahla pri 2.cykle hodnotu náboja 69 %, teda viac než v zaplavenom stave, ale v priebehu 5. cyklu naopak hodnota náboja klesla a to na hodnotu 64,7 %. Molekula kyslíku môže cestovať voľnými pórami a nemá až taký odpor pri pohybe medzi kladnou a zápornou elektródou. Dochádza tak ku kyslíkovému cyklu. Ku spomínanému kyslíkovému cyklu dochádza v momente, kedy kyslík  $O_2$  reaguje na zápornej elektróde s olovom Pb za vzniku  $PbO_2$ . Časť dodávanej energie sa teda spotrebováva na kyslíkový cyklus a zvyšuje sa schopnosť príjmu náboja. Tento jav však elektróde dlhodobu škodí a zhoršuje jej vlastnosti, preto dochádza k zníženiu schopnosti príjmu náboja.

V momente kedy nabíjame pomocou napätia 2,45 V, tak prúd 0,7 A je obmedzovaný a postupne klesá. Neklesne na nulovú hodnotu. Hovoríme mu zbytkový prúd. Jeho veľkosť nám indikuje veľkosť parazitných dejov, ktoré nie sú žiadané. Čím nižší tento zbytkový prúd je, tým lepšie vlastnosti má elektróda. Ak opäť porovnáme akumulátor s elektrolytom a bez elektrolytu, hodnoty zbytkového prúdu pri akumulátore s elektrolytom sú nižšie. To má za následok menej energie využitej na parazitné deje.

### Sklené vlákno C

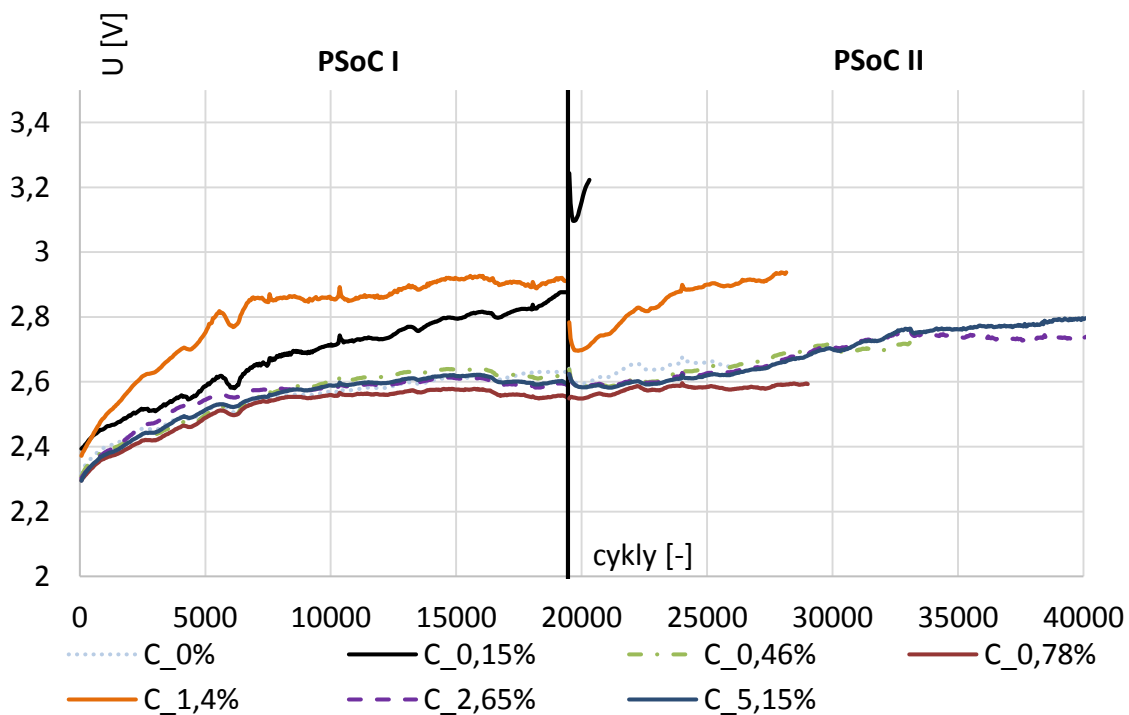
Tabuľka 15-2: namerané hodnoty náboja a zbytkového prúdu pri 2. a 5. cykle (SV C)

		2.cyklus	5.cyklus	2.cyklus	5.cyklus
		Náboj Q [%]	Náboj Q [%]	Zbytkový prúd	Zbytkový prúd
S elektrolytom	0%	45,154	48,730	0,046	0,046
	0,15%	64,307	65,916	0,026	0,019
	0,46%	62,109	67,107	0,028	0,021
	0,78%	70,315	75,608	0,034	0,023
	1,40%	52,001	60,713	0,028	0,021
	2,65%	63,502	67,987	0,036	0,017
	5,15%	62,838	66,818	0,025	0,016
Bez elektrolytu	0%	51,301	67,491	0,046	0,048
	0,15%	65,439	62,295	0,074	0,065
	0,46%	70,197	70,513	0,031	0,033
	0,78%	79,145	79,421	0,042	0,070
	1,40%	60,385	60,917	0,032	0,038
	2,65%	75,403	76,027	0,048	0,052
	5,15%	72,525	74,838	0,040	0,042



## 16 PSoC – režim čiastočného nabitia

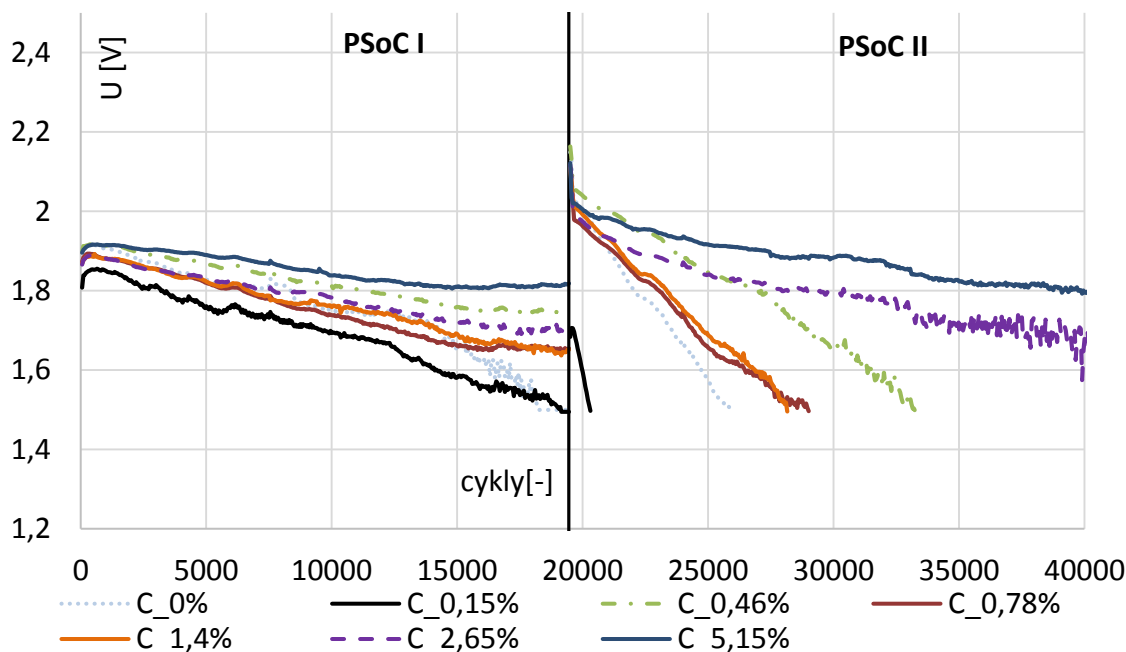
Pri režime PSoC boli články vybité na 50 %. Po dobu 25 s boli články nabíjané a vybíjané prúdom 2,5 A. Medzi každým nabíjaním a vybíjaním sa stálo 3 s. Na obr. 16-1 a 16-2 sú zobrazené grafy závislostí napätia na článok pri nabíjaní a vybíjaní. Experiment bol ukončený, keď napätie článku kleslo pod 1,5 V alebo bolo dosiahnuté cca 40 000 cyklov. Elektrody sme podrobili dvom režimom čiastočného nabitia ( PSoC I a PSoC II ). Proces nabíjania sa začínal pri hodnotách napätia 2,3 až 2,4 V. Pri nabíjaní na obr. č. 16-1 je zrejmé, že dve elektródy o obsahu 1,4% a 0,15% skleného vlákna dosiahli napätia nad 2,8 V. Pri tak vysokom napätí proces nabíjania prebieha veľmi neefektívne a značná časť energie je tak využitá na elektrolyzu. Vtedy dochádza k značnému zasulfátovaniu elektród a články sa dobíjajú veľmi málo. Napätia ostatných elektród pri nabíjaní sa pohybovali pri nižších hodnotách a to okolo 2,6 V.



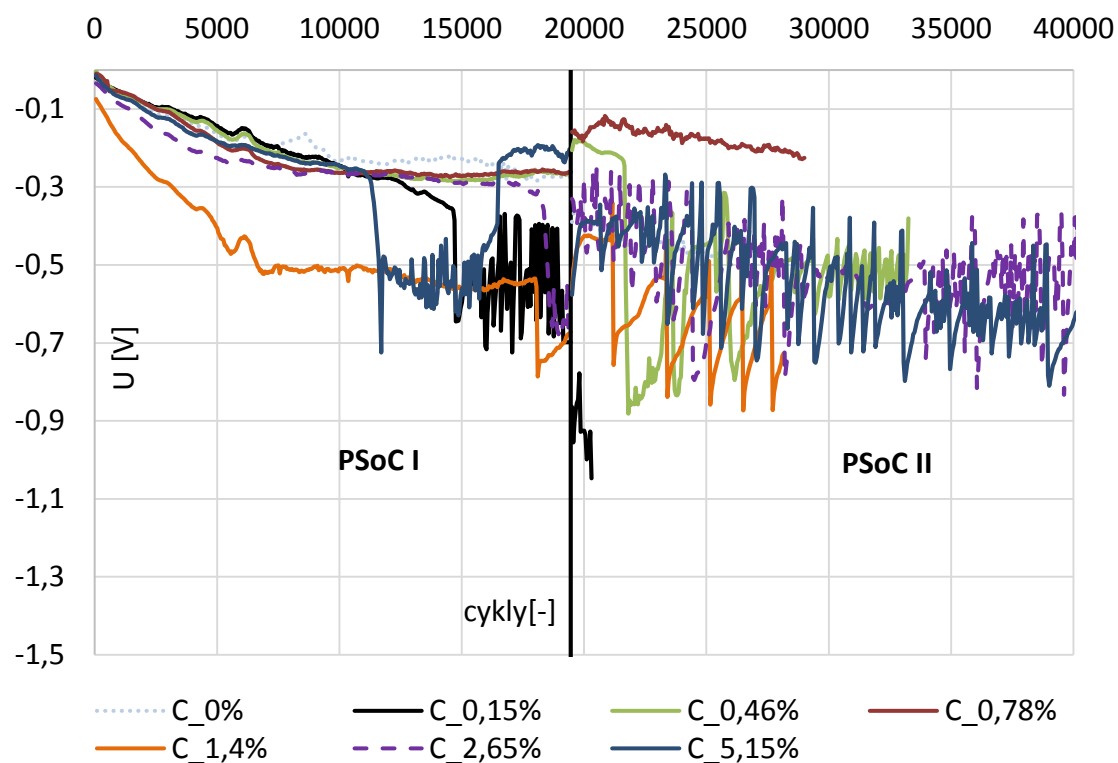
Graf 16-1: závislosť napätia na počtu cyklov pri nabíjaní ( PSoC\_SV\_C )

Pri týchto elektródach nabíjanie prebiehalo efektívnejšie a článok prijal viac náboja, keďže energia nebola využitá na plynovanie až v tak veľkej miere. Po PSoC I pokračovali články v PSoC II. Už z grafu č. 16-1 vidíme, že napr. elektróda 1,4% skončila skôr ako ostatné elektródy. Proces vybíjania začínal pri hodnotách napätia 1,9 V a 1,8 V. Na konci vybíjania vykazovali elektródy rôzne hodnoty napätia. Konca experimentu (40 000 cyklov) sa dožili len elektródy 5,15% a 2,65%. Ostatné skončili o niečo skôr. Elektróda so skleným vláknom 0,46 % ukončila svoju životnosť po 33 158 cykloch a elektróda so skleným vláknom 1,4 % skončila pri 28 108 cykloch. Najvyššieho napätia pri vybíjaní dosiahla elektróda s koncentráciou skleného vlákna 5,15 %, a to 1,81 V a elektróda

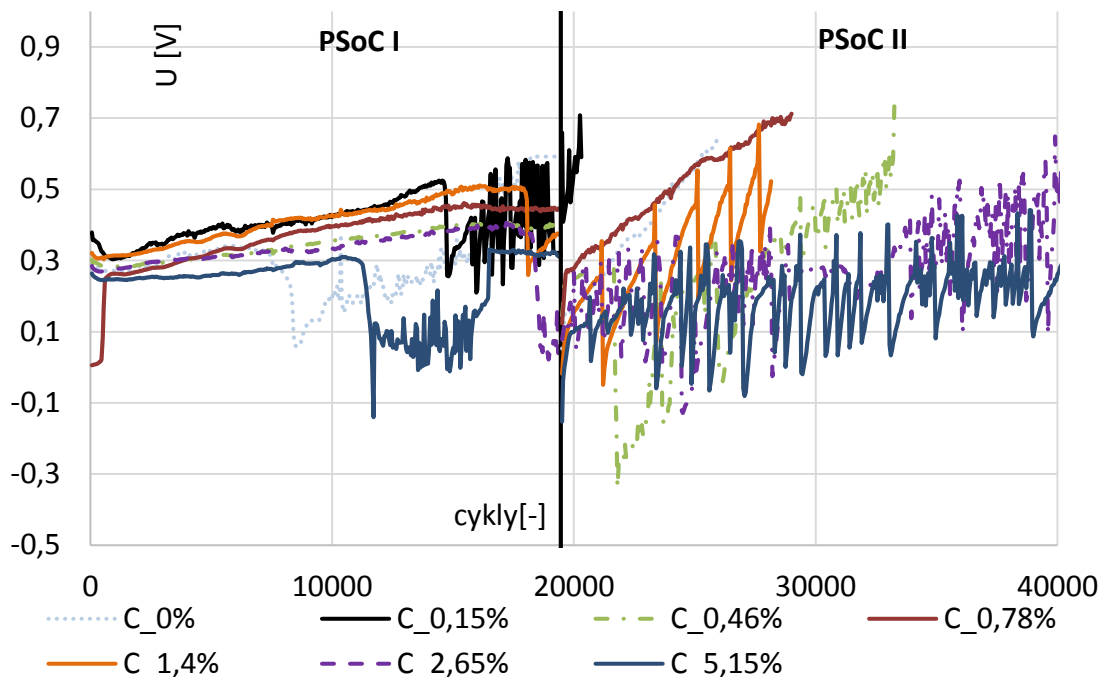
s 2,65 % skleného vlákna dosiahla 1,64 V. Najideálnejšie elektródy vykazujú na konci nabíjania najmenšie hodnoty napätia a na konci vybíjania naopak najväčšie hodnoty napätia.



Graf 16-2: závislosť napätia na počtu cyklov pri vybíjaní ( PSoC\_SV\_C )



Graf 16-3: závislosti záporného potenciálu na počte cyklov pri nabíjaní ( SV\_C\_PSoC )



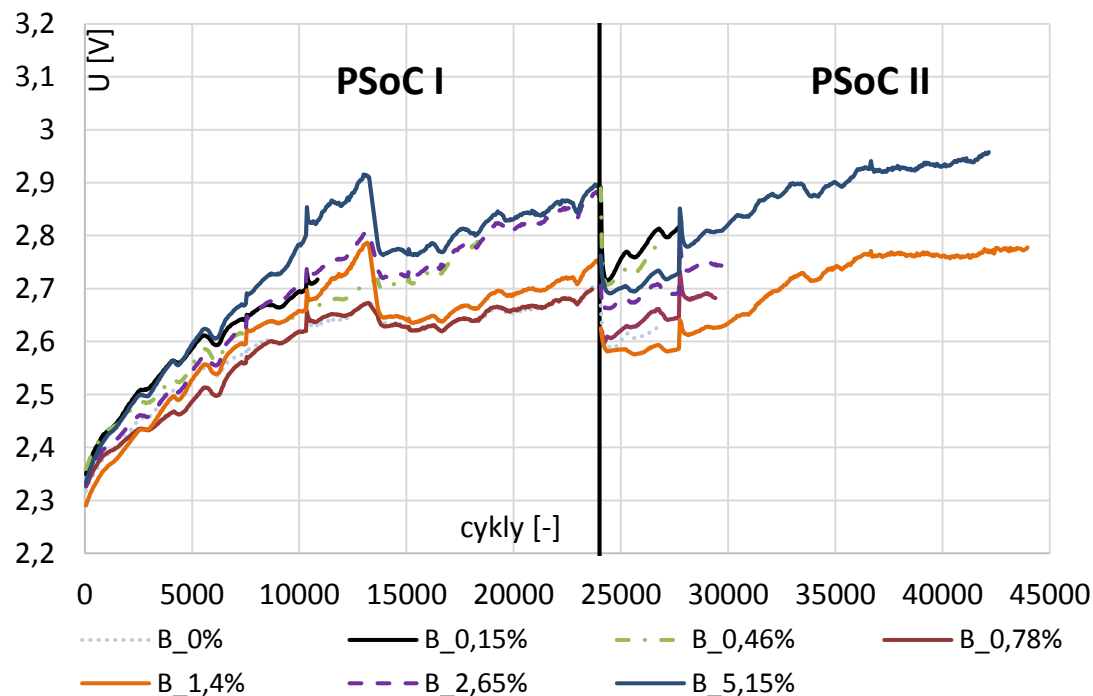
Graf 16-4: závislosti záporného potenciálu na počte cyklov pri vybijaní ( SV\_C\_PSoC )

Pri režime PSoC bol tiež spracovaný potenciál. Napr. v grafe č. 16-3 závislosť záporného potenciálu na počte cyklov pri nabíjaní. Môžeme dôjsť k záveru, že väčšina elektród pracovala správne pri PSoC I, kedy mala väčšina elektród konštantné hodnoty potenciálov. To znamená, že boli stabilné. Počas PSoC II vidíme u väčšiny elektród nestabilné tzv. skokové krivky potenciálov. Nestability potenciálov u článkov indikujú chybu na referenčnej elektróde, kedy z dôvodu vysychania separátoru a rozpúšťania kadmia do elektrolytu dochádza k strate kontaktu s referenčnou elektródou.

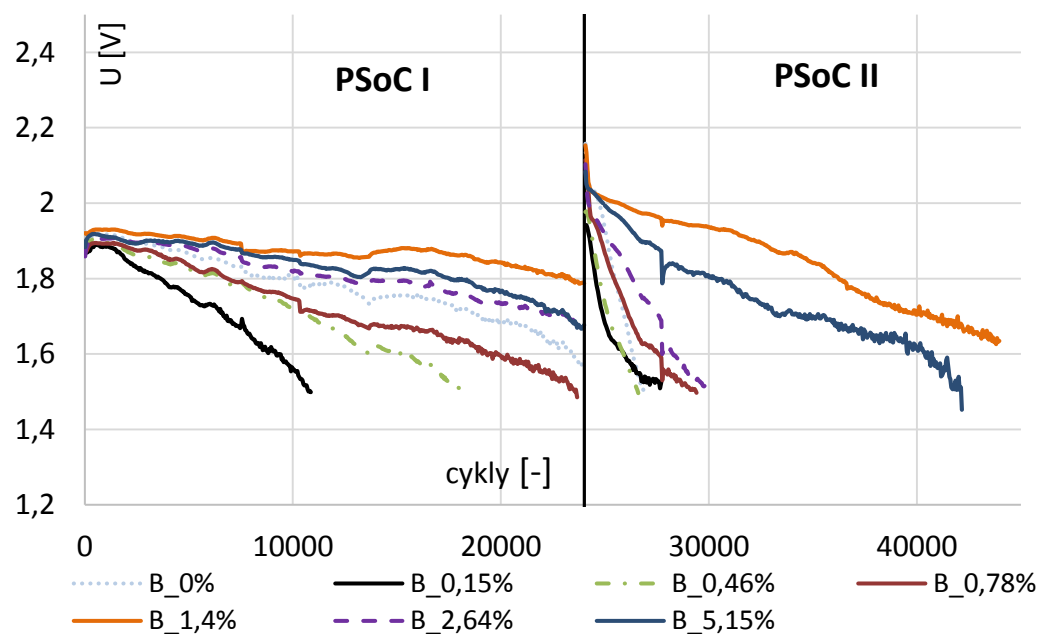
## PSoC ( Sklené vlákno typu B )

Články so skleným vláknom typu B boli podrobené o niečo viac cyklami, a to približne 45 000. Proces nabíjania ( graf č.16-5 ) začínal pri napätí 2,3 V. Články skleného vlákna typu B s koncentraciou 2,65 % a 5,15 % dosiahli v priebehu nabíjania napätie takmer 2,9 V, čo je radené tiež k neefektívnemu nabíjaniu. Ostatné elektródy sa pohybovali okolo napätia 2,7 V. Tie pracujú v porovnaní so skleným vláknom typu C v o niečo vyšších napätiach pri nabíjaní. Preto články so skleným vláknom typu C pracujú v režime čiastočného nabitia o niečo efektívnejšie ako články so skleným vláknom typu B. Pri vybijaní ( graf č.16-6 ) začínali všetky články pri napätiach 1,9 V. Články so skleným vláknom 1,4 % a 5,15 % mali najdlhšiu životnosť. Článok s 1,4 % sklených vlákien dosiahol 43 958 cyklov a článok s vláknom 0,15 % ukončil svoju životnosť pri 42 008 cykloch. Ostatné články ukončili svoju životnosť podstatne skôr, a to približne pri 27 800

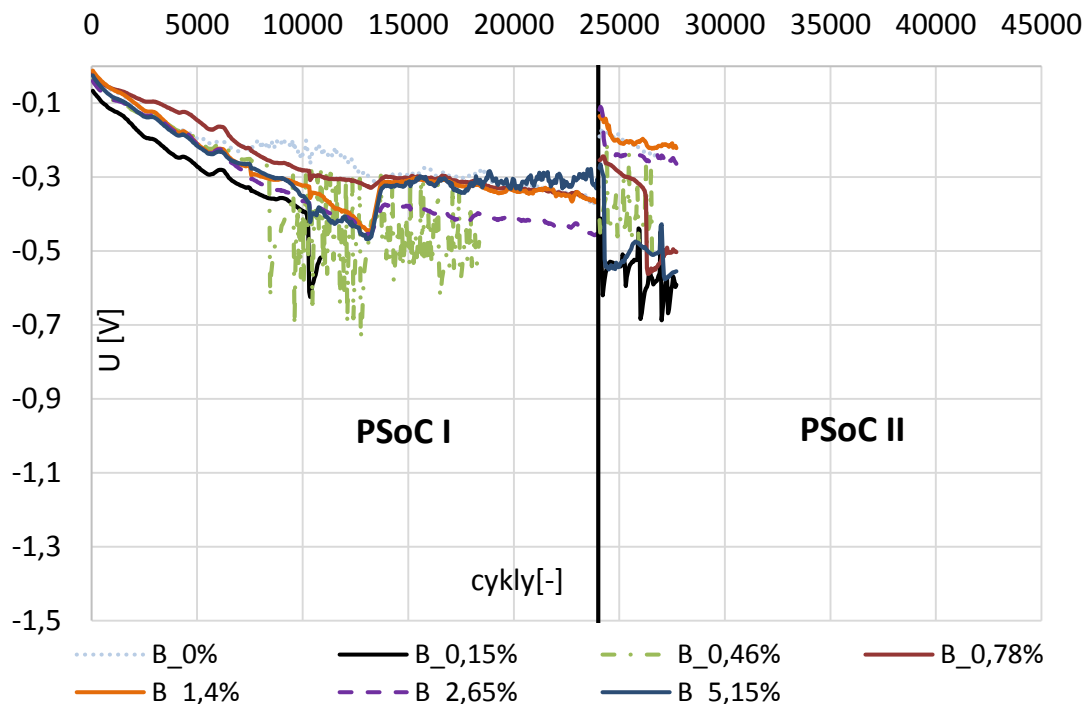
cykloch. Na konci vybijania spomínany článok s koncentráciou sklených vlákien 5,15 % dosiahol napätie len 1,6 V pri 40 000 cykloch. Pri sklenom vlákne typu C s 5,15 % sme dosiahli vyššie hodnoty napätia, a to 1,8 V. Toto porovnanie dokazuje, že články so skleným vláknom typu C majú lepšie vlastnosti.



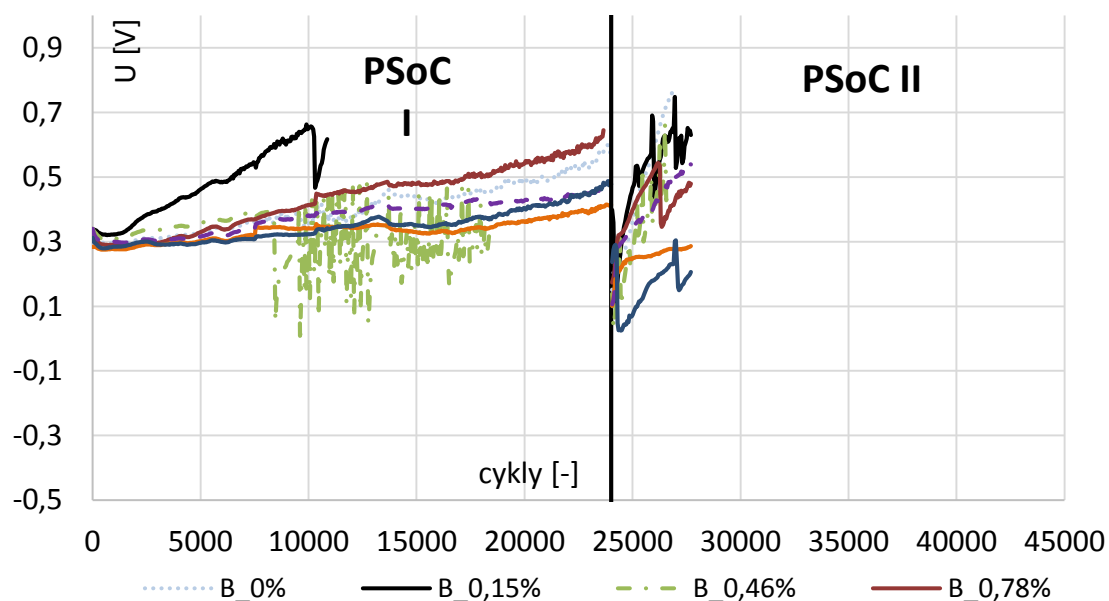
Graf 16-5: závislosť napätia na počtu cyklov pri nabíjaní ( PSoC\_SV\_B )



Graf 16-6: závislosť napätia na počtu cyklov pri vybijaní ( PSoC\_SV\_B )



Graf 16-7: závislosti záporného potenciálu na počte cyklov pri nabíjaní ( SV\_B\_PSoC )



Graf 16-8: závislosti kladného a záporného potenciálu na počte cyklov pri vybíjaní [SV\_B\_PSoC]

Pri režime PSoC bol tiež spracovaný potenciál. Napr. v grafe č. 16-7 závislosť záporného potenciálu na počte cyklov pri nabíjaní. Počas PSoC I mala väčšina elektród konštantný potenciál. Boli stále. U elektródy s koncentráciou vlákna 0,46% vidíme skokovú krivku. To znamená, že došlo ku chybe na referenčnej elektróde.

## 17 Záver

Hlavnou úlohou bakalárskej práce bolo porovnať vplyv skleného vlákna typu C a B na vlastnosti oloveného akumulátoru a ak je to možné, zistiť ktoré sklené vlákno je vhodnejšie. Medzi prvý experiment, ktorý už bol spomenutý v semestrálnej práci bola formácia.

Zistili sme, že pri sklenom vlákne typu C sme dosiahli najvyššiu dobu formácie pri elektródach s koncentraciami vlákna 0 %, 0,46 % a 0,78 %. Spomedzi nich mala najdlhšiu dobu formácie elektróda s koncentraciou vlákna 0 %, a to 33 hodín. Počas nej článok obdržal náboj 6,67 Ah. Elektródy s vyššou dobou formácie prijmu väčšie množstvo náboja ako ostatné elektródy. Najvyššiu dobu formácie má elektróda s koncentraciou skleného vlákna 0 % a to 21,23 h, pri ktorej sme dosiahli kapacitu 4,246 Ah. Elektróda s 0,15 % mala dobu formácie 20,083 h, kedy článok obdržal náboj 4,016 Ah. Z týchto údajov môžeme dôjsť k záveru, že s elektródami so skleným vláknom typu C sme schopný naformovať viac náboja počas doby formácie ako s elektródami so skleným vláknom typu B. Preto vlákno typu C je vhodnejšie a efektívnejšie.

Pri DoD cyklovani sme články nabíjali a vybíjali prúdom 0,7 A. Pri nabíjaní ako sme dosiahli napäťové obmedzenie 2,45 V začal prúd klesať až na zbytkové hodnoty. Tento zbytkový prúd indikuje parazitné deje. Čím nižšie hodnoty dosiahneme, tým má článok lepšie vlastnosti. Pri pozorovaní potenciálu bolo zaujímavé, že zmeny záporného potenciálu pri nabíjaní a vybíjaní sú väčšie ako pri kladnom potenciály. Je to spôsobené tým, že záporná elektróda má nižšie množstvo aktívnej hmoty a každá zmena spôsobí väčšie výkyvy potenciálu.

Počas DoD cyklovania sme pozorovali taktiež priebeh kapacít po PSoC I a PSoC II. Pozorovali sme vývoj kapacity článku, ktorý sme podrobili striedavo DoD cyklovaním a PSoC cyklovaním. Hlavnou úlohou DoD cyklovania bolo regenerácia článku. Počas tohto režimu sme zisťovali aktuálnu kapacitu článku. Pri sklenom vlákne typu C s 0,78 % sme dosiahli kapacitu pri DoD 3,13 Ah a pri type B to bolo 2,544Ah. Pokračovali sme režimom PSoC, po ktorom sme dosiahli kapacitu už len 2,929 Ah pri vlákne C a pri vlákne B len 2,367 Ah. Tento pokles hodnôt kapacít je spôsobený tým, že vznikajú kryštály  $\text{PbSO}_4$  o vyššom priemere. Tieto kryštály nie je možné premeniť späť na olovo alebo na oxid olovnatý a dochádza k postupnej sulfatácii. Zo zisteným údajov môžeme dôjsť k záveru pri sklenom vlákne typu C dosiahneme vyšších kapacít a preto tieto články sú vhodnejšie,

Elektródy so skleným vláknom typu C a B sme podrobili PSoC I cyklovaniu, po ktorom nasledovalo druhé PSoC cyklovanie ( PSoC II ). Pri sklenom vlákne typu C sme mohli spozorovať, že elektródy s koncentraciou vlákna 1,4 % a 0,15 % pracovali veľmi neefektívne. Pri nabíjaní dosiahli napätia až 2,9 V a pri tak vysokom napätí sa značná časť energie spotrebováva na elektrolýzu. Ostatné typy elektród pracovali pri napätí 2,6 V pri sklenom vlákne typu C a pri type B pracovali pri 2,7 V. To dokazuje, že pri sklenom vlákne C pracujú elektródy pri nižšom napätí, čiže efektívnejšie.

Počas PSoC II pri sklenom vlákne typu C ukončili svoju životnosť predčasne elektródy 1,4% a 0,78% a najviac cyklov dosiahli elektródy 5,15% a 2,65%. Pri sklenom vlákne typu B mali najdlhšiu životnosť články so skleným vláknom 1,4% a 5,15%. Článok s 1,4% sklených vlákien dosiahol 43 958 cyklov a článok s vláknom 0,15 % ukončil svoju životnosť pri 42 008 cykloch. Na konci vybíjania spomínany článok s koncentráciou sklených vlákien 5,15 % dosiahol napätie len 1,6 V pri 40 000 cykloch. Pri sklenom vlákne typu C s 5,15% sme dosiahli vyššie hodnoty napätia na konci vybíjania, a to 1,8V. To je v porovnaní s hodnotami napätia pri sklenom vlákne typu C menej. Tiež toto porovnanie dokazuje, že články so skleným vláknom typu C majú lepšie vlastnosti.

## 18 Zoznam literatúry

1. *Stop-Štart systém - výhody a nevýhody* [online]. [cit. 2016-10-16].1  
Dostupné z: <http://www.autorubik.sk/clanky/stop-start-system-vyhody-a-nevyhody>
2. *Kia Optima: mild-hybrid s olovenými bateriemi* [online]. [cit. 2016-10-25].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/kia-optima-mild-hybrid-s-olovenymi-bateriem>
3. *Test: Toyota Yaris Hybrid – první dojmy* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/toyota-yaris-hybrid-prvni-dojmy>
4. *Katalog\_hybridy.pdf* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: [https://pdf.sites.toyota.sk/katalog\\_hybridy.pdf](https://pdf.sites.toyota.sk/katalog_hybridy.pdf)
5. *NovýPrius+* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <https://www.toyota.sk/new-cars/prius-plus/ebrochure.json>
6. *Test Toyota Prius plug-in hybrid - umí 3 l/100 km* [online]. [cit. 2016-10-06].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/test/toyota-prius-plug-in-hybrid>
7. *TEST: Toyota Prius plug-in hybrid - dokonalé auto do zásuvky* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/test-toyota-prius-plug-hybrid-dokonale-auto-do-zasuvky>
8. *Norsko-vyrabi-99-elektriny-ve-vodnich-elektrarnach.aspx* [online]. [cit. 2016-12-02].  
Dostupné z: <http://www.nazeleno.cz/energie/vodni-energie/norsko-vyrabi-99-elektriny-ve-vodnich-elektrarnach.aspx>
9. *European Union Framework for Renewable Energy Production* [online]. [cit. 2016-12-08].  
Dostupné z: <http://one-europe.net/european-union-framework-for-renewable-energy-production>
10. *Global EV outlook 2016* [online]. [cit. 2016-12-08].  
Dostupné z: [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Global\\_EV\\_Outlook\\_2016.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Global_EV_Outlook_2016.pdf)
12. *Zástupci Nissanu potvrdili Leaf s 60kWh baterií* [online]. [cit. 2016-11-26].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/zastupci-nissanu-potvrdili-leaf-s-60kwh-baterii>
13. *Tesla možná vyvíjí grafenové baterie pro dojezd 800 km* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/tesla-mozna-vyviji-grafenove-baterie-pro-dojezd-800-km>
14. *Přes 700 km na vodík* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <http://autosalon.iprima.cz/clanky/pres-700-km-na-vodik>
15. *Honda FCV Concept - další auto na vodík z Japonska* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/honda-fcv-concept-dalsi-auto-na-vodik-z-japonska>
16. BILKO, Radek a . *PŘÍČINY PŘEDČASNÉ ZTRÁTY KAPACITY OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ PRACUJÍCÍCH V PSOC REŽIMU HYBRIDNÍCH ELEKTRICKÝCH VOZIDEL* [online]. 2014, 91  
[cit. 2016-12-08]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=88956](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=88956)
17. *VRLA Batteries* [online]. [cit. 2016-12-08]. Dostupné z: [http://battery-manufacturers.com/vrla\\_batteries/](http://battery-manufacturers.com/vrla_batteries/)
18. KŘIVÍK, Petr. *Nové poznatky ve vývoji. výzkumu a optimalizaci olovených akumulátorů*. Brno: VITIUM, 2015. ISBN ISBN 978-80-214-5130-8.
19. *Alternativní zdroje energie* [online]. [cit. 2016-12-08].  
Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/priloha.php?dpid=27102](https://www.vutbr.cz/www_base/priloha.php?dpid=27102)
20. *Negative Lead-Acid Battery Electrodes Doped with Glass Fibres* [online]. [cit. 2016-11-04].  
Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100302206.pdf>
21. *Povedali už olovené batérie svoje posledné slovo?* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/clanky/povedali-uz-olovene-baterie-svoje-posledne-slovo>
22. *Akumulátory a ich správne nabíjanie* [online]. [cit. 2016-10-17].  
Dostupné z: <http://www.conrad.sk/akumulatory-a-ich-spravne-nabijanie.t97>
23. *Prius Plug-in Hybrid* [online]. [cit. 2016-11-06].  
Dostupné z: <https://www.toyota.sk/new-cars/prius-plugin/index.json>



24. *Potenciometria* [online]. [cit. 2017-04-07].

Dostupné z: <http://sparc.fpv.umb.sk/~budzak/Elektrochem/Elektrochemia/Teoria/5.2.html>

25. *Studium jednotlivých dorem předčasně ztráty kapacity bezúdržbových olovených akumulátorů*  
VRLA. Brno: VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-214-3519-3.

## 19 Definície a skratky

VRLA – ventilom riadené olovené akumulátory (Valve Regulated Lead Acid)

PSoC – režim čiastočného nabitia (Partial State of Charge)

HEV – hybridné elektrické vozidlo (Hybrid Electric vehicle)

PCL – efekt predradenej ztráty kapacity (Premature Capacity Loss)

SV B – sklené vlákno typu B

SV C – sklené vlákno typu C

w.t – hmotnostné percento